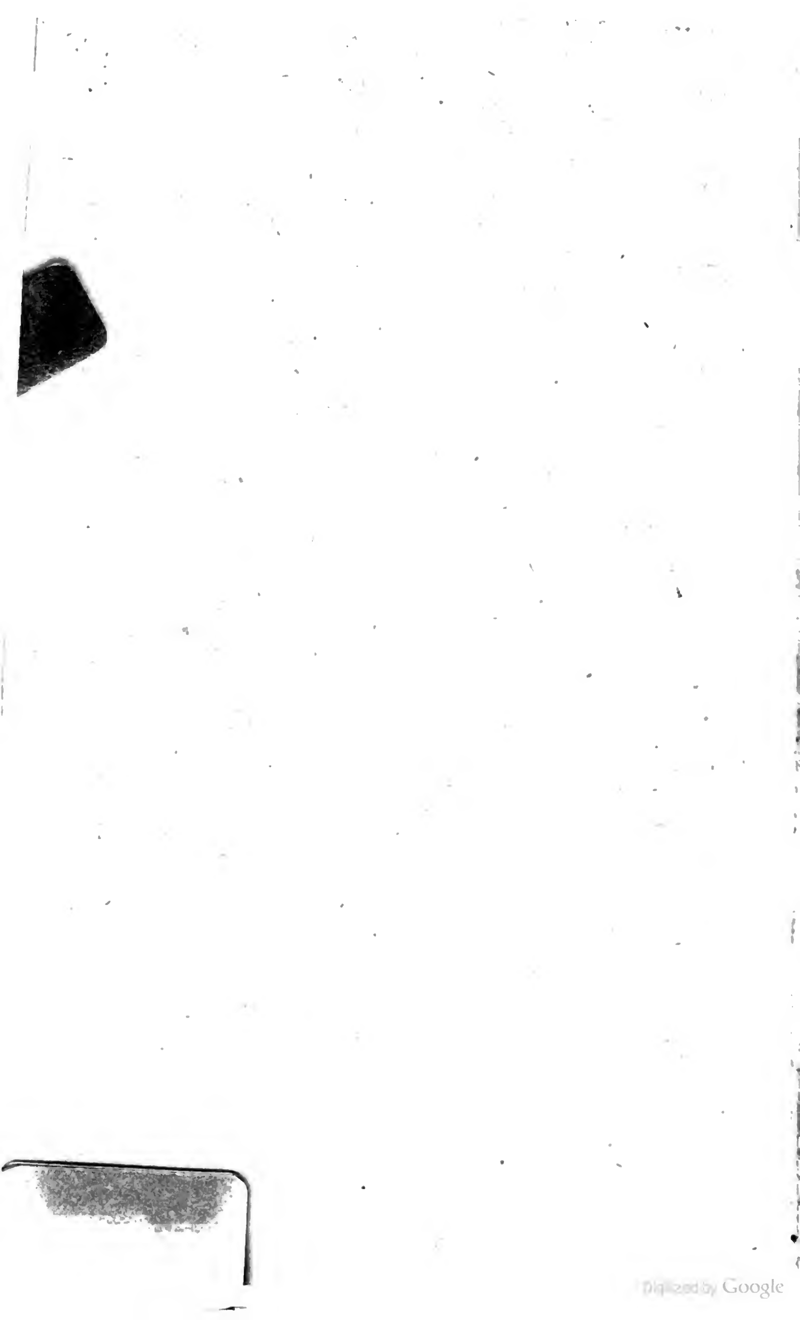


COUNTWAY LIBRARY
HC 1WZB M



LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Nach des Verfassers schwedischer Bearbeitung der *Blöde-Palmstedt*'schen Auflage übersetzt

von

F. Wöhler.

Erster Band, in zwei Abtheilungen.

Mit fünf Kupfertafeln.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1825.

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Nach des Verfassers schwedischer Bearbeitung der *Blöde-Palmstedt*'schen Auflage übersetzt

von

F. Wöhler.

Ersten Bandes zweite Abtheilung.

Mit zwei Kupfertafeln.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1825.

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Ersten Bandes zweite Abtheilung.

I. Sauerstoffsäuren und Oxyde.

Wenn sich die Metalloïde mit Sauerstoff verbinden, so können die meisten mehrere Verbindungsgrade damit bilden. Die höchsten derselben werden Säuren, und die niedrigeren Oxyde genannt. Sie sind hauptsächlich darin von einander unterschieden, daſs die ersteren, die Säuren, obgleich sie dieselbe Art von Verwandtschaft ausüben und sich bestreben mit derselben Art von Körpern sich zu verbinden, wie die letzteren, dieſs mit einer viel gröſseren Kraft, als die letzteren, thun. Bisweilen nennen wir alle Oxydationsstufen Säuren, z. B. beim Schwefel. Die Charaktere, welche veranlassen, einem Oxyde den Namen Säure beizulegen, sind im Allgemeinen: saurer Geschmack und die Eigenschaft, verschiedene blaue Pflanzenfarben, wie z. B. von Lackmus, von Veilchen, in Roth umzuändern, welche Eigenschaft ein beständiger Begleiter des sauren Geschmackes ist. Die schwächeren und die in Wasser unauflöslichen Säuren schmecken oft nicht sauer, röthen aber die blaue Farbe von Lackmus, und den schwächsten, wie z. B. der Kieselsäure, fehlt auch diese Eigenschaft; erhalten aber dennoch den Namen Säure deshalb, weil sie die Eigenschaft haben, sich mit den Oxyden elektropositiver Metalle, d. h. mit Salzbasen, zu Salzen zu verbinden, welches diejenige Eigenschaft ist, wodurch hauptsächlich eine Säure charakterisirt wird. Aber aus diesem Gesichtspunkte können die Oxyde aller Metalloïde als Säuren betrachtet werden, nur mit Ausnahme von Phosphoroxyd, Chloroxyd und Kohlenoxyd, von welchen man noch keine Verbindungen mit Salzbasen kennen gelernt hat.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, daſs mehrere der Metalloïde auch mit Wasserstoff Säuren geben, die also keinen Sauerstoff enthalten. Diese werde ich, nach den Sauerstoffsäuren, besonders unter dem Namen Wasserstoffsäuren beschreiben, im Gegensatz vom Namen Sauerstoffsäuren, für diejenigen, welche Sauerstoff enthalten.

Die Sauerstoffsäuren werden in zwei Klassen getheilt: *a)* in solche, welche ein einfaches Radikal haben, und *b)* in solche, deren Radikal zusammengesetzt ist. Zu den ersteren gehören nicht allein alle diejenigen, welche aus einem Metalloïd und Sauerstoff bestehen, sondern auch die Oxyde einiger Metalle, welche ich indeſs erst bei den Metallen beschreiben werde. Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal hat man ebenfalls in zwei Klassen getheilt: *a)* in Säuren, deren Radikal nur aus zwei Elementen besteht, welche dann Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff und Stickstoff sind, und *b)* in Säuren, in welchen das Radikal drei Elemente enthält, die gewöhnlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind. Zu den ersteren dieser Säuren gehören alle diejenigen, welche im Pflanzenreiche gefunden werden, und zu den letzteren ein groſser Theil von denjenigen, welche dem Thierreiche angehören. Die Geschichte dieser Säuren gehört also eigentlich in die Chemie der organischen Natur, und die gröſsere Anzahl derselben soll auch erst in der organischen Chemie abgehandelt werden; indeſs kommen mehrere derselben so allgemein vor, und werden so oft bei chemischen Versuchen angewandt, daſs ihre Kenntniſs für das Studium der unorganischen Natur so unentbehrlich wird, daſs ich, ohne Rücksicht auf ihre ursprüngliche Bildung in oder von organischen Körpern, dieselben hier abhandeln werde, in der Eigenschaft von Oxyden, deren Radikal von Verbindungen zwischen Metalloïden gebildet ist.

Sehr wenige stärkere Säuren können in isolirter Gestalt, das heiſst, in einem solchen Zustande erhalten werden, in dem sie nicht mit irgend einem andern Körper

verbunden sind. Es ist diefs nicht deshalb der Fall, dafs nicht die meisten für sich bestehen könnten, sondern deshalb, weil wir nicht die Art entdeckt haben, sie in unverbundenem Zustande zu erhalten. Die meisten Säuren enthalten in dem Zustande, worin sie bei den Versuchen als Säuren angewandt werden, einen Antheil Wasser, welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säure mit einem andern Körper zu verbinden. Dieses Wasser vermindert nicht die sauren Eigenschaften der Säuren, weil es von fast allen andern Körpern aus der Verbindung ausgetrieben wird; im Gegentheil, es erleichtert die Verbindungen, welche die Säure eingeht; denn absolut wasserfreie Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur der Luft selten oder gar nicht auf einander. Diese mit Wasser verbundenen Säuren nennen wir wasserhaltige. Um diesem Ausdrucke Bestimmtheit zu geben, mufs ich bemerken, dafs die mit Wasser vermengten Säuren wäfsrige oder verdünnte Säuren genannt werden, und dafs nur die Verbindung der Basen mit Wasser, wovon ich später reden werde, den Namen Hydrate erhalten.

Wenn sich die Säuren mit Salzbasen zu Salzen verbinden, so nehmen sie immer eine bestimmte Menge der Basis auf, und diese Menge hängt immer von dem verschiedenen Sauerstoffgehalte der Basis ab, so dafs, wenn z. B. Schwefelsäure mit mehreren verschiedenen Basen gesättigt wird, ein gleiches Gewicht Schwefelsäure eine ungleiche Menge von jeder dieser Basen aufnimmt; aber in jeder von diesen letzteren ist dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Um mit einem allgemeinen Ausdrucke die Menge von Basis zu bezeichnen, wodurch eine Säure gesättigt wird, wählen wir die Menge von Sauerstoff, die sich in den verschidenen Basen befindet, wovon 100 Gewichtstheile einer Säure gesättigt werden, und nennen diese Zahl die Sättigungscapacität einer Säure. So z. B. sind in der Menge einer jeden Basis, welche erforderlich ist, um mit 100 Theilen Schwefelsäure ein gesättigtes oder ein sogenanntes neutrales Salz zu bilden, 19,96 Th. Sauerstoff enthalten; für 100 Th. Salpetersäure

werden in der Basis 14,75 Th. Sauerstoff erfordert. Wir sagen dann, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist 19,96, und die der Salpetersäure 14,75. Das Wasser in den wasserhaltigen Säuren folgt demselben Gesetze, so dafs z. B. 100 Th. wasserfreie Schwefelsäure, um wasserhaltig zu werden, 22,45 Th. Wasser aufnehmen, dessen Sauerstoff 19,96 ist.

Ich werde nun in dem Folgenden die Beschreibung der Oxyde eines jeden Metalloïdes mit seinem höchsten Oxydationsgrade anfangen, weil dieser, mit wenigen Ausnahmen, am gewöhnlichsten vorkommt.

A. Säuren mit einfachem Radikale.

I. Säuren des Schwefels.

1. Schwefelsäure.

Diese Säure, merkwürdig sowohl wegen ihrer starken Verwandtschaften, worin sie, mit wenigen Ausnahmen, alle andern übertrifft, als auch wegen ihrer allgemein verbreiteten Anwendung in Fabriken und Künsten, ist schon seit Alters her bekannt, und kommt in der Natur vor, frei, wiewohl äufserst selten, in Wasseransammlungen bei einigen Vulcanen, aber sehr häufig verbunden mit andern Oxyden zu schwefelsauren Salzen, z. B. als Gips, Vitriol, Alaun u. m. a. Sie wird auf zwei verschiedene Arten bereitet, und nach diesen Bereitungsarten in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, welche im Handel unter den Namen **sächsische** und **englische** Schwefelsäure bekannt sind. Die erstere wird durch Destillation von schwefelsaurem Eisenoxydul und die letztere durch Verbrennung von Schwefel bereitet.

Die **sächsische Schwefelsäure** hat ihren Namen daher, dafs man sie an verschiedenen Stellen in Sachsen, bei Goslar und Nordhausen, bereitet, von welchem letzteren Orte sie auch **Nordhäuser Vitriolöl** genannt wird. Um sie zu bereiten, wird der Eisenvitriol zuerst in einem

Calcinirofen erhitzt, wobei er den gröſsten Theil seines Krystallwassers verliert, und sich das Eisenoxydul auf Kosten der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Er wird hierauf in Retorten oder weite cylindrische Gefäſse von Steingut gebracht, in welchen er langsam bis zum Weiſsglühen erhitzt wird. Die Schwefelsäure verläſst dann das Eisenoxyd, und wird in einer, an der Retorte angebrachten Vorlage von Glas aufgefangen. Die Heitzung wird so lange fortgesetzt, als noch Schwefelsäure überdestillirt.

Die erhaltene Säure ist dunkel an Farbe. Ihr spec. Gewicht ist von 1,89 bis 1,9. In Berührung mit der Luft stöſst sie einen weiſsen Rauch aus. Die Ursache der rauchenden Eigenschaft der Säure ist die, daſs sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, von denen die eine sehr flüchtig ist, und in die Luft zu entweichen strebt; sie wird aber, wenn sie mit Wasserdämpfen in Berührung kommt, von derselben condensirt, und bildet dann den scheinbaren Rauch. Diese Modification ist wasserfreie Schwefelsäure, die mit keinem andern Körper verbunden ist. Die andere Modification hingegen ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren Wassergehalt theils von dem Wasser herrührt, das der Vitriol beim Glühen noch zurückgehalten hat, theils von dem, das er aus der Luft angezogen hat, ehe er destillirt wurde.

Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure, wenn man Nordhäuser Schwefelsäure gelinde in einer Retorte erhitzt, die mit einer reinen und sehr trockenen Vorlage versehen sein muſs, die man kalt erhält. Man hat hierzu eine sehr gelinde Hitze nöthig, und am besten geschieht die Operation auf einer Sandkapelle. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Vorlage enthalten ist. Es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter $+18°$ erhalten wird, zu einem Haufwerk von kleinen farbenlosen Krystallen gestehen. Die krystallisirte Säure gleicht dem Asbest, ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den

trockenen Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. An der Luft stöſst sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus. Ueber +18° bleibt sie flieſsend, und bei +20° ist ihr spec. Gewicht nach Bussy 1,97. Wenn sie einmal erstarrt ist, kann sie nicht ohne besondere Vorsichtsmaaſsregeln geschmolzen werden, weil die Temperatur, bei welcher sie verfliegt, so unbedeutend höher ist, als die, bei welcher sie schmilzt, so daſs die Masse leicht übersprudelt und aus dem Gefäſse geschleudert wird. Die beste Art, um sie flüssig zu erhalten, ist die, sie in einer wohl verkorkten Flasche auf einen +25° warmen Ort zu stellen, auf welchem sie allmählich flüssig wird. Bei einer etwas erhöhten, aber noch nicht bestimmten Temperatur kommt sie in's Kochen und wird in ein Gas verwandelt. Dieses Gas ist farbenlos. Weder das Gas noch die krystallisirte Säure verändert die Farbe eines Lackmuspapiers, das man durch Wärme getrocknet hat, so daſs es alle hygroskopische Feuchtigkeit verloren hat. Das kommt indessen nicht davon her, daſs der Säure die Eigenschaft fehlt, das Lackmuspapier zu röthen, sondern davon, daſs zwischen wasserfreien Körpern selten eine chemische Wirksamkeit statt findet. Kommt Phosphor mit dieser Säure in Berührung, so entzündet er sich nach einigen Augenblicken und brennt auf Kosten der Schwefelsäure mit einem dikken Rauche, wobei wasserfreie Phosphorsäure und reducirter Schwefel sich auf der innern Seite des Gefäſses absetzen. Mit Schwefel verbindet sich die wasserfreie Säure zu braunen, grünen und blauen Verbindungen, von denen ich einzeln bei der niedrigsten Säure des Schwefels reden werde. Wenn die wasserfreie Schwefelsäure in Gasform durch glühende Porzellanröhren geleitet wird, so zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und in schweflichtsaures Gas, deren Volumina sich wie 1:2 verhalten. Wird kaustische Kalkerde oder Baryterde im Gase dieser Säure erhitzt, so entzündet sich die Erde und brennt einige Augenblicke, das Gas der Säure wird absorbirt, und die

Producte sind schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat eine so starke Verwandtschaft zum Wasser, daſs, wenn sie in kleinen Mengen in Wasser geworfen wird, ein Brausen entsteht, wie von einem glühenden Eisen, durch die Hitze, welche durch die Verbindung hervorgebracht wird. Mischt man ein oder einige Quentchen von dieser Säure mit der Menge Wasser, die gerade hinreicht, um wasserhaltige Säure zu bilden, so verbinden sie sich mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt, und das Gefäſs wird mit einer Explosion zertrümmert. Das Product dieser Verbindung ist wasserhaltige Schwefelsäure, und es bildet sich dabei kein beständig gasförmiger Körper. Es ist dieselbe wasserhaltige Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, nachdem die wasserfreie abdestillirt ist, oder welche entsteht, wenn die rauchende Säure allmählich die Feuchtigkeit der Luft an sich zu ziehen Gelegenheit gehabt, und dadurch aufgehört hat, rauchend zu sein.

Eine recht gute Nordhäuser Schwefelsäure kann nahe $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an wasserfreier Schwefelsäure geben; sie ist aber oft von verschiedenem Gehalt, je nachdem der Vitriol mehr oder weniger gut zur Destillation vorbereitet war. Diese Säure hat eine eigene Anwendung, wozu die wasserhaltige nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung von Indigo für die Art von Färbung der Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat. Sie steht höher im Preise als die englische Säure, weil die Bereitungsunkosten gröſser sind. Man hat sie kürzlich auf die Weise zu bereiten angefangen, daſs die Dämpfe aus Vitriol, welcher gebrannt wird, in Schwefelsäure aufgefangen werden, welche man zuvor in die Vorlage vorgeschlagen hat. Aber es ist klar, daſs man auf diese Weise nur sächsische Schwefelsäure erhält, welche mit englischer verdünnt ist.

Wenn man keine Gelegenheit hat, sich zur Bereitung der wasserfreien Säure sächsische Schwefelsäure zu ver-

schaffen, so kann man jene durch Destillation von solchen schwefelsauren Salzen erhalten, welche ihre Säure leicht fahren lassen; aber auch nur von diesen, denn wenn eine sehr hohe Temperatur zur Austreibung der Säure nöthig ist, so wird sie in schweflichtsaures Gas und in Sauerstoffgas zersetzt. Zu diesem Endzwecke bedient man sich am vortheilhaftesten entweder des sauren schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Eisenoxyds. Man vermischt 3 Th. frisch geglühten (wasserfreien) schwefelsauren Natrons mit 2 Th. concentrirter wasserhaltiger oder englischer Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, bis beim anfangenden Glühen das Kochen, welches vom Entweichen des Wassers herrührte, aufgehört hat. Man läßt die Masse erkalten, zerschlägt das Salz, bringt es hierauf sogleich in eine Porzellanretorte, in welcher es bei Glühhitze destillirt wird, und fängt die übergehende Säure in einer Vorlage von Glas auf, welche mit Eis kalt erhalten wird. Die übergehende Säure hat gewöhnlich eine dunkle Farbe und gestehet in der Vorlage. Die dunkle Farbe scheint indeſs nur zufällig von zersetztem Staube herzurühren. Aus schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man sie fast mit gleichem Vortheil auf folgende Weise: Fein gepulvertes Eisenoxyd (Braunroth, *Colcothar vitrioli*) wird in einem Tiegel mit concentrirter englischer Schwefelsäure zu einem dünnen Breie vermischt. Die Masse wird gelinde erhitzt, wobei sich die Säure und das Oxyd zu einem Salzklumpen verbinden, welcher dann noch in einer, zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure gerade hinreichenden, Temperatur so lange gehalten wird, als sich noch Dämpfe davon zeigen. Die Hitze darf dabei nicht bis zum Glühen steigen. Man läßt hierauf das Salz erkalten, zerschlägt es, und schüttet es in eine Porzellanretorte, welche man so lange der Glühhitze aussetzt, als noch Schwefelsäure übergeht.

Die Säure, welche man auf eine von diesen Arten erhält, ist nicht vollkommen wasserfrei. Es ist wahrscheinlich, daſs sich die wasserfreie nicht ohne die Ge-

genwart einer gewissen Portion wasserhaltiger Säure bei der Temperatur erhalten kann, welche zur Austreibung der Säure erforderlich ist. Wenn diese Säure erstarrt, so bildet sie blättrige und spröde, nicht zähe Krystalle, welche denen der vollkommen wasserfreien Säure nicht gleichen. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dafs sie aus einer wasserhaltigen Säure bestehen, welche nur halb so viel Wasser enthält, als die gewöhnliche, und dafs sie folglich den sauren Salzen entsprechen, welche die Schwefelsäure mit den Alkalien bildet. Wird sie bei einer sehr gelinden Wärme destillirt, so wird sie so zersetzt, dafs wasserfreie Schwefelsäure übergeht, und gewöhnliche wasserhaltige Säure in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure war lange bekannt, ohne dafs man eigentlich wufste, was sie war. Fourcroy, welcher bisweilen Thatsachen zur Unterstützung seiner Erklärungen erdichtet zu haben scheint, gab an, dafs sie eine Verbindung von Schwefelsäure und schweflichter Säure sei, und dafs er sie durch künstliche Verbindung dieser letzteren hervorgebracht habe. Man hielt diese Erklärung lange für richtig, bis Bucholz, welcher zur Bereitung einer Indigo-Auflösung Fourcroy's Methode, diese Säure hervorzubringen, prüfte, die Angabe als unrichtig befand. Vogel, in Baireuth, zeigte hierauf durch gut angestellte Versuche, dafs der rauchende Theil der sächsischen Säure, in Verbindung mit Wasser, gewöhnliche Schwefelsäure, und mit Salzbasen, gewöhnliche schwefelsaure Salze gebe. Obgleich Vogels Versuche die Natur der rauchenden Säure auf eine Art kennen lehrten, welche keinen Zweifel mehr übrig liefs, so zog er doch nicht selbst das richtige Resultat daraus, sondern wurde durch Winterls Ideen verleitet, den Unterschied zwischen dieser und der gewöhnlichen Säure in Etwas zu suchen, was Winterl höhere Begeistung bei der rauchenden nannte. Döbereiner zeigte hierauf, dafs die rauchende Säure mit Basen dieselbe Menge Salz liefere, welche sich der Rechnung nach ergeben mufs, wenn man sie als wasserfrei annimmt, und 10 Jahre später, nachdem dieser

Gegenstand schon völlig in's Reine gebracht war, wurde seine Ausmittelung wieder im Jahre 1823 als Gegenstand einer Preisfrage von der *Societé de Pharmacie* zu Paris aufgegeben, welches zur Entstehung einer guten Arbeit darüber von Bussy Veranlassung gab, deren Resultat aber der Hauptsache nach dasselbe war, welches man schon zuvor wufste.

Englische Schwefelsäure, so genannt, weil ihre Bereitungsmethode zuerst in England erfunden und im Grofsen ausgeführt wurde *), wiewohl sie nun auf dieselbe Weise in allen Ländern gewonnen wird. Diese Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten der Luft bereitet; da sich aber dabei der Schwefel nicht höher, als bis zu schweflichter Säure oxydirt, so mufs man dafür sorgen, dafs sich gleichzeitig ein Körper entwickele, welcher die schweflichte Säure bestimmt, sich zu Schwefelsäure zu oxydiren. Ein solcher Körper ist das Stickstoffoxydgas. Wenn dieses in Berührung mit der Luft kommt, so verwandelt es sich auf Kosten derselben zu salpetrichter Säure, welche mit der Feuchtigkeit der Luft zu Dämpfen von wasserhaltiger salpetrichter Säure wird. Von diesen Dämpfen wird das schweflichtsaure Gas condensirt, welches der salpetrichten Säure zugleich den Sauerstoff, welchen es zur Umwandlung in Schwefelsäure bedarf, und das Wasser entzieht, welches nöthig ist, um diese in wasserhaltige Schwefelsäure zu verwandeln, während die salpetrichte Säure wieder zu Stickstoffoxydgas wird, welches von Neuem dieselben Wirkungen auf andere Antheile schweflichtsauren Gases und feuchter Luft ausübt.

Die Operation wird in Kammern vorgenommen, welche inwendig wasserdicht mit Platten von Blei bekleidet sind, und auf deren Boden man einige Zoll hoch Wasser gegossen hat, um stets die Luft im Maximum von Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in

*) Dr. Roebuck legte in Schottland die erste Bleikammer an.

einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Die Bildung von Stickstoffoxydgas oder von salpetrichter Säure ist das Kostbarste und Schwierigste bei dieser Operation, und ist deshalb, um mit den geringsten Kosten bewirkt werden zu können, auf vielfache Weise versucht worden. Die einfachste und am meisten angewandte war endlich die, dafs man den Schwefel mit $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{9}$ grob gestofsenen salpetersauren Kali's vermischte; ein Theil des Schwefels verbrennt dabei auf Kosten des Salpeters zu Schwefelsäure und verbindet sich mit dessen Kali. Dieser Theil vom Schwefel geht verloren, weil er als schwefelsaures Kali im Ofen oder auf der Platte liegen bleibt. Bei dieser Zersetzung der Salpetersäure im Salpeter entsteht Stickstoffoxydgas, welches sich, mit schweflichtsaurem Gas gemengt, in der feuchten Luft der Kammer verbreitet, und hier entsteht nun die höhere Oxydation der schweflichten Säure, deren ich oben erwähnt habe. Humphry Davy hat gezeigt, dafs, wenn bei dieser Gelegenheit die Luft aller Feuchtigkeit beraubt ist, die trockenen Gase nicht auf einander wirken. Das Stickstoffoxydgas verwandelt sich wohl in salpetrichte Säure, aber das schweflichtsaure Gas zersetzt es nicht eher, als bis Wasser hinzukommt, so dafs es hier die Verwandtschaft der schweflichten Säure zum Sauerstoffe, addirt zur Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, ist, welche die Zersetzung der salpetrichten Säure bestimmt. Die Schwefelsäure, welche gebildet wird, condensirt sich sogleich in kleinen Tropfen, welche in das Wasser auf dem Boden der Kammer fallen, das davon sauer wird. Nachdem auf diese Weise aller Sauerstoff in der Luft verzehrt ist, bleibt ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Stickgas zurück, welches aus der Kammer herausgelassen werden mufs, und wovon man das Stickstoffoxydgas verloren gehen lassen mufs, weil es wegen der Beimengung des Stickgases unanwendbar ist. Nachdem die Luft in der Kammer umgewechselt worden ist, wird die Operation fortgesetzt.

Bisweilen gebraucht man zwei längliche Kammern

hinter einander, und läſst die Luft, das schweflichtsaure und das salpetrichtsaure Gas auf einmal und in einem gleichmäſsig fortfahrenden Strome, welcher durch den beim Verbrennen des Schwefels entstehenden Luftzug unterhalten wird, hindurchstreichen. Wenn die Luft aus der letzten Kammer heraustritt, so hat sie alle Schwefelsäure verloren, indem diese vom Wasser der Kammer aufgenommen worden ist.

Wird das Stickstoffoxydgas durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten von salpetersaurem Kali bereitet, so scheint viel Salpeter auf solche Weise zersetzt zu werden, daſs Stickgas entwickelt wird, denn oft ist das Resultat von gleichen Materialien veränderlich und es geht mehr Salpeter darauf, als zur Entwickelung derjenigen Menge Stickstoffoxydgases nöthig ist, welche zu einer schnellen Bildung von Schwefelsäure erforderlich ist. Man hat deshalb auf verschiedene andere Arten Stickstoffoxydgas oder salpetrichte Säure hervorzubringen gesucht. Z. B. man bringt ein Gemenge von Eisenvitriol, der von einem groſsen Theile seines Krystallwassers befreit, aber nicht höher oxydirt ist, und Salpeter in ein cylindrisches Gefäſs von Guſseisen, dessen Gröſse sich nach der der Kammer richtet, und entwickelt durch Feuerung die Salpetersäure daraus. Beim Austausche der Bestandtheile dieser beiden Salze entsteht salpetersaures Eisenoxydul, welches sogleich auf die Art zersetzt wird, daſs sich das Eisenoxydul zu Oxyd verwandelt, und die Salpetersäure einem groſsen Theile nach zu Stickstoffoxydgas und salpetrichter Säure reducirt wird, und in dieser Gestalt in die Kammer gelangt. Damit sich die salpetrichte Säure nicht sogleich condensire, ehe sie sich einigermaaſsen gleichförmig in dem Gemenge von schweflichtsaurem Gase und atmosphärischer Luft, welches die Kammer zuvor enthält, hat verbreiten können, so hat man kein Wasser in der Kammer, sondern treibt, nachdem sich die Gase mit einander vermischt haben, wozu man ihnen einige Stunden Zeit läſst, eine bestimmte Menge Wasser in Dampfgestalt aus einem kleinen Dampfkessel hinein, worin es mit groſser Heftigkeit

kochen mufs, damit sich die Wasserdämpfe schnell überall verbreiten können. Einige Augenblicke hernach kann man hören, wie die Schwefelsäure in Tropfen in der Kammer herunter regnet. Eine andere Art, zu diesem Endzwecke Stickstoffoxyd zu erhalten, ist, dafs man in einer Glasretorte braunen Syrup mit gewöhnlicher Salpetersäure (Scheidewasser) zusammen kocht, und das sich dabei erzeugende Stickstoffoxydgas durch eine Röhre in die Kammer leitet; in der Retorte bildet sich, durch Zersetzung des Zuckers, Oxalsäure, welche einen Handelsartikel ausmacht, und die Kosten des Scheidewassers und des Syrups bezahlt.

Das Gemenge von Schwefelsäure und Wasser, welches sich auf dem Boden der Bleikammer findet, wird unter Fortsetzung der Operation immer reicher an Säure, und erhält danach ein gröfseres specifisches Gewicht. Wenn es ein specifisches Gewicht von 1,15 bis 1,2 erlangt hat, so wird es in einen Bleikessel abgezapft, worin es gekocht wird, bis es ungefähr 1,5 spec. Gewicht bekommt. Das Wasser ist nämlich flüchtiger, als die wasserhaltige Säure, und verdunstet deshalb mit Hinterlassung der Säure; um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei ertragen kann, weshalb dann die Säure in grofse Retorten von Glas oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und so lange, als noch Wasser überdestillirt. Dieses Wasser ist schwach säuerlich und wird aufbewahrt, um als Wasser in der Kammer benutzt zu werden. Die concentrirte Säure läfst man dann erkalten, und zapft sie in grofse Gefäfse von Glas oder Fayence, die man *Dame-Jeanne* nennt, und mit Pfropfen von Fayence, die durch geschmolzenen Schwefel befestigt und darüber überbunden werden, um die Abstofsung des Schwefels zu verhindern, verschlossen sind. Diese Gefäfse werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt; denn im Falle sie zerbrechen, so zerstört die ausfliefsende Säure Alles, was sie trifft.

Die auf diese Weise bereitete, im Handel vorkom-

mende, sogenannte englische Schwefelsäure, ist nun wasserhaltige Schwefelsäure, welche von allem Ueberschuſs an Wasser befreit ist, und deren specifisches Gewicht 1,85 sein muſs. Sie enthält indeſs verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils aus schwefelsaurem Blei bestehen, das von der Bekleidung der Kammer aufgenommen ist, und theils aus saurem schwefelsauren Kali, welches daher stammt, daſs, bei Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, Theile des Salzes entweder umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen werden. Diese Unreinigkeiten belaufen sich bisweilen bis auf 2½ bis 3 Procent vom Gewichte der Säure. Eine durch das Kalisalz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen bis zu 1,9 spec. Gewicht erhalten, welches dann eine sehr verunreinigte Säure anzeigt. Die sächsische Säure enthält etwas schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Eisenoxyd. Von diesen muſs die Säure durch Destillation befreit werden. Diese Operation ist sehr schwer richtig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stoſsweiſses Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stoſse eine Menge heiſser Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen üblen Umständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, daſs der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern daſs die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Was die Einzelnheiten bei dieser Operation betrifft, so verweise ich auf den Artikel: Destillation, im Anhange. Gay-Lussac schreibt vor, einen zusammengewickelten Platindrath in die Retorte zu legen, wobei sich die Säure von diesem aus in Dämpfe verwandelt; dieſs dauert aber nur eine

Zeit

Zeit lang, und sobald sich das schwefelsaure Bleioxyd gefällt hat, so entsteht wieder das stofsende Kochen und die Gefahr, sowohl die Gefäfse, als die Säure zu verlieren.

Die Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht ist eine klare, farbenlose, ölartige Flüssigkeit, die man ehedem Vitriolöl und Vitriolsäure nannte. Sie gehört zu den wenigst flüchtigen Flüssigkeiten, und kocht erst bei +326°. Dabei ist jedoch zu bemerken, dafs eine wasserhaltigere Säure, d. h. die ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, bei einer um so niedrigeren Temperatur kocht, je mehr sie Wasser enthält, und dafs dabei nur Wasserdämpfe entweichen, während beim Kochen der concentrirten Säure diese selbst in Dämpfen aufsteigt. Das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weifsen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Die nordhäuser rauchende Säure erstarrt bei —12° zu einer, aus kleinen Krystallnadeln zusammengesetzten Masse. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure erstarrt erst bei —34°, und bildet dann oft regelmäfsige, plattgedrückte sechsseitige Prismen.

Die Schwefelsäure hat eine starke Verwandtschaft zum Wasser, so dafs sie, in schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, und dabei an Gewicht und Umfang zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dafs die Vermischung mit einer gewissen Vorsichtigkeit gemacht werden mufs, wenn nicht die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäfs, wenn es von Glas ist, zersprengt werden soll. Man mufs daher nicht das Wasser zur Säure, sondern diese zum Wasser giefsen. Am besten geschieht diefs, wenn man das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt, und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiefst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, son-

dern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch dem Wasser kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemenge jedesmal eine Weile umzuschütteln.

Mischt man 1 Theil Schnee mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung + 100°. Läſst man diese nachher bis auf 0° erkalten, und mengt sie dann mit dreimal so viel Schnee, so entstehen 20° bis 25° Kälte. Die Ursache davon ist, daſs die Säure zuerst Wasser chemisch, als Krystallwasser, bindet, und daſs dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, eine Quantität Wärmestoff entwickelt wird, daſs aber nachher, wenn der erkalteten Säure noch mehr Schnee zugesetzt wird, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird, und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung im Wasser geschmolzen werden.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches, nach dem Abkühlen, kleiner, als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser, gemischt und zu ihrer ursprünglichen Temperatur abgekühlt, verlieren $\frac{29}{1000}$, oder ziemlich 3 Procent von ihrem ersten Volumen. Man schrieb diesem Zusammenziehen anfänglich die Wärmeentwickelung beim Zusammenmengen der Säure und des Wassers zu; auch läſst sich nicht läugnen, daſs dasselbe zur Erhöhung der Temperatur etwas beitragen mag. Indessen hat die Erfahrung nachher bewiesen, daſs es eigentlich von der chemischen Vereinigung der wasserhaltigen Säure mit einem neuen Antheile Wasser herrühre, und man hat nachher gefunden, daſs es Flüssigkeiten giebt, die beim Zusammenmischen Wärme entwickeln, ungeachtet das Gemische nachher bei gehöriger Abkühlung ein gröſseres Volumen einnimmt, als die gemengten Flüssigkeiten vor der Vermischung einnahmen, wie z. B. Weingeist und Wasser, wenn sie in gewissen Verhältnissen vermischt werden. Wenn sich die Schwefel-

säure beim Vermischen erhitzt, so entstehen eigene bestimmte Verbindungen; setzt man z. B. zu einer Säure von 1,85 spec. Gewicht noch einmal so viel Wasser, als sie zuvor enthält, d. h. 18,5 Theile Wasser zu 100 Theilen Säure, so erwärmt sich die Säure sehr stark. Nach dem Erkalten bis zu +16° ist ihr spec. Gewicht 1,78, und bei +4° schiefst sie in Krystallen an, welche sich bei allen Temperaturen unter +4° beibehalten. Fügt man etwas weniger Wasser hinzu, so dafs ein Theil der Säure flüssig bleibt, so erhält man sehr regelmäfsige Krystalle, von welchen die flüssige Säure abgegossen werden kann. Die krystallisirte Säure kann als wasserhaltige Schwefelsäure mit Krystallwasser betrachtet werden. Setzt man zu 100 Theilen wasserhaltiger Säure 37 Theile Wasser, so findet die gröfste Zusammenziehung des Volums beider durch die Verbindung statt, und die Säure und das Wasser enthalten nun gleich viel Sauerstoff. Aus der Zusammenziehung sieht man, dafs hier eine chemische Verbindung entsteht, obgleich diese dann nicht durch Krystallisation abgeschieden werden kann, weil sie bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft liquid ist. Das Wasser, welches über diese Menge zugesetzt wird, scheint nur die Säure zu verdünnen. Die Schwefelsäure scheint demnach sich mit Wasser in vier verschiedenen Verhältnissen chemisch verbinden zu können, welche sich unter sich verhalten wie 1, 2, 4 und 6. Die erste Verbindung sind die blättrigen Krystalle in der rauchenden Schwefelsäure, die zweite ist die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure, die dritte ist die krystallisirende, welche 1,78 spec. Gewicht hat, und die vierte, von 1,632 spec. Gewichte, ist diejenige, in welcher Säure und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten.

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wieviel reine Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Colonne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheitschen Graden an, die ich, um Brüche zu vermeiden, nicht reducirt habe.

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Dalton merkt dabei an, daſs der Unterschied in dem specifischen Gewichte zwischen der 81 und 68 procentigen Säure zu gering ist, um die Procente der wasserfreien Säure mit voller Sicherheit bestimmen zu können, und daſs es daher zuverlässiger ist, entweder den Siedepunkt zu beobachten, oder zu untersuchen, wieviel Wasser erfordert wird, die Säure bis zu dem specifischen Gewichte von 1,78 zu verdünnen.

Ueber den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat neuerlich Ure folgende glaubwürdige Tabelle geliefert:

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	95	1,8376	77,40
99	1,8475	80,72	94	1,8336	76,65
98	1,8460	79,90	93	1,8290	75,83
97	1,8439	79,09	92	1,8233	75,02
96	1,8410	78,28	91	1,8179	74,20

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
90	1,8115	73,39	55	1,4360	44,85
89	1,8043	72,57	54	1,4265	44,03
88	1,7962	71,75	53	1,4170	43,22
87	1,7870	70,94	52	1,4073	42,40
86	1,7774	70,12	51	1,3977	41,58
85	1,7673	69,31	50	1,3884	40,77
84	1,7570	68,49	49	1,3788	39,95
83	1,7465	67,68	48	1,3697	39,14
82	1,7360	66,86	47	1,3612	38,32
81	1,7245	66,05	46	1,3530	37,51
80	1,7120	65,23	45	1,3440	36,69
79	1,6993	64,42	44	1,3345	35,88
78	1,6870	63,60	43	1,3255	35,06
77	1,6750	62,78	42	1,3165	34,25
76	1,6630	61,97	41	1,3080	33,43
75	1,6520	61,15	40	1,2999	32,61
74	1,6415	60,34	39	1,2913	31,80
73	1,6321	59,52	38	1,2826	30,98
72	1,6204	58,71	37	1,2740	30,17
71	1,6090	57,89	36	1,2654	29,35
70	1,5975	57,08	35	1,2572	28,54
69	1,5868	56,26	34	1,2490	27,72
68	1,5760	55,45	33	1,2409	26,91
67	1,5648	54,63	32	1,2334	26,09
66	1,5503	53,82	31	1,2260	25,28
65	1,5390	53,00	30	1,2184	24,46
64	1,5280	52,18	29	1,2108	23,65
63	1,5170	51,37	28	1,2032	22,83
62	1,5066	50,55	27	1,1956	22,01
61	1,4960	49,74	26	1,1876	21,20
60	1,4860	48,92	25	1,1792	20,38
59	1,4060	48,11	24	1,1706	19,57
58	1,4660	47,29	23	1,1626	18,75
57	1,4560	46,58	22	1,1549	17,94
56	1,4460	45,66	21	1,1480	17,12

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
20	1,1410	16,31	10	1,0682	8,15
19	1,1330	15,49	9	1,0614	7,34
18	1,1246	14,68	8	1,0544	6,52
17	1,1165	13,86	7	1,0477	5,71
16	1,1090	13,05	6	1,0405	4,89
15	1,1019	12,23	5	1,0336	4,08
14	1,0953	11,41	4	1,0268	3,26
13	1,0887	10,60	3	1,0206	2,446
12	1,0809	9,78	2	1,0140	1,63
11	1,0743	8,97	1	1,0074	0,8154

Diese Tabelle ist auf die Temperatur von $+25\frac{1}{2}°$ berechnet, und Ure dringt darauf, die Temperatur bei Wägung der Säure genau zu beobachten, weil 6 Grade das specifische Gewicht derselben um 0,005 verändern, und concentrirte Säure, die bei $+15\frac{1}{2}$ Graden 1,848 wiegt, bei $+100°$ nur noch ein specifiscnes Gewicht von 1,772 hat.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbare zusammengesetzte Körper. Sie wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte, geschwärzt, so daſs hineinfallender Staub, Stückchen von Kork u. s. w. sie, nach Verhältniſs der Menge, gelb, braun oder schwarz färben. Einige lösen sich jedoch in der Kälte darin auf, ohne sie zu färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sie sich, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schweflichte Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farbenlos. Man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen völlig farbenlos und wasserhell machen. Die Ursache von der Schwärzung der

Säure ist, daſs, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Natur, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen; ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, der mit dem Zucker in den Weintrauben und im Honig gleichartig ist, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenhaltiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Erhitzt man sie hingegen, so wird die Kohle oxydirt und die Säure zerlegt. — Dieser Umstand macht, daſs die Schwefelsäure nur in Glasgefäſsen mit gut eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden kann.

Die Schwefelsäure besteht aus 40,14 Theilen Schwefel und 59,86 Theilen Sauerstoff, oder aus 100 Theilen Schwefel und 149,135 Theilen Sauerstoff. Wenn sie sich mit andern oxydirten Körpern zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, so enthält die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure, so daſs diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloxyd, welche 100 Theile Schwefelsäure sättiget, 19,96 Theile Sauerstoff enthält. Dieſs Verhältniſs nenne ich, wie oben erwähnt wurde, die Sättigungs-Capacität einer Säure, die sonach bei der Schwefelsäure 19,96, oder in runder Zahl 20 beträgt. Einige nehmen an, daſs die Schwefelsäure gerade 60 Th. Sauerstoff enthalte, und daſs ihre Sättigungscapacität gerade 20 sei. Dieſs gründet sich auf eine Vermuthung, betreffend das Verhältniſs zwischen dem Gewichte der Volume der einfachen Körper, welche ich am Ende des zweiten Theiles näher zu untersuchen Gelegenheit haben werde.

2. Unterschwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure wurde erst im J. 1819 von Gay-Lussac und Welther entdeckt. Der letztere

wollte sich zu einer Analyse des Mangan-Superoxyds der schweflichten Säure bedienen, und fand, daſs sich dabei ein Mangansalz gebildet hatte, dessen Säure sich durch Barytsalze nicht ausscheiden lieſs. Unter Beihülfe Gay-Lussacs mittelte er nachher durch Versuche aus, daſs dieses Salz eine neue Schwefelsäure enthalte, welche mehr Sauerstoff als die schweflichte Säure, aber weniger als die Schwefelsäure enthält. — Gay-Lussac gab ihr den Namen *Acide hyposulfurique,* welches Gilbert mit Unterschwefelsäure wiedergegeben hat.

Man erhält sie auf folgende Weise: Mangan-Superoxyd wird zu einem feinen Pulver gerieben, mit Wasser übergossen, und in dieses Wasser schweflichtsaures Gas hineingeleitet. Die schweflichte Säure wird vom Wasser aufgenommen, und in wenigen Augenblicken vom Superoxyd gesättiget, welches dadurch zum Oxydul reducirt wird, während sich eine Verbindung der neuen Säure mit Manganoxydul bildet. Wenn das Superoxyd Manganoxyd-Hydrat enthält, so bildet sich zugleich auch Schwefelsäure. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt und mit Baryterde-Hydrat gemischt, welches in geringem Ueberschusse zugesetzt, und womit es unter fleiſsigem Umschütteln digerirt wird. Die Baryterde scheidet dabei die Schwefelsäure und den gröſsten Theil des Manganoxyduls aus, doch wird letzteres dadurch noch nicht ganz weggeschafft. Die Lösung wird hierauf wieder filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft; man läſst die Krystalle nochmals auflösen und krystallisiren, um dieselben von aller anhängenden manganhaltigen Mutterlauge zu befreien. Das reine Salz wird nachher fein gepulvert, gewogen, in Wasser aufgelöst und zu 100 Theilen aufgelöstem Salze 18,78 Theile Schwefelsäure von 1,849 specifischem Gewichte, die vorher mit ihrem 3 bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt werden, zugesetzt. Dadurch wird die Baryterde genau ausgeschieden und die neue Säure bleibt rein in der Flüssigkeit zurück. Sie wird darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet und kann bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Ver-

sucht man, diese Concentration bis über den Punkt hinaus fortzusetzen, wo die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,347 hat; so wird die Säure zerlegt, indem schweflichte Säure entwickelt wird und Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurück bleibt. Dasselbe tritt ein, wenn sie erwärmt wird, und zwar in concentrirtem Zustande noch vor dem Siedepunkte des Wassers.

Diese Säure löst das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chlor, noch durch Mangan-Superoxyd, in Schwelsäure verwandelt, wenn sie nicht damit bis zum Sieden erhitzt wird. Sie besteht aus 44,59 Theilen Schwefel und 55,41 Theilen Sauerstoff; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 11,08, und ihre Zusammensetzung ist dabei von solcher Beschaffenheit, daſs beim Glühen ihrer Salze ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt, und eine Quantität schweflichte Säure entweicht, welche für sich hinreichend gewesen sein würde, mit derselben Basis ein neutrales schweflichtsaures Salz zu geben, — oder die Schwefelsäure und schweflichte Säure sind in derselben in solchem Verhältnisse verbunden, daſs beide eine gleiche Menge Schwefel enthalten.

3. Schweflichte Säure.

Wenn Schwefel an der Luft verbrennt, so entsteht eine eigene, saure, erstickend riechende Gasart, welche schweflichtsaures Gas genannt wird.

Am leichtesten erhält man dieses Gas, nach Berthier, wenn man ein Gemenge von 4 Th. Schwefelblumen und 5 Th. fein gepulverten Braunsteins (Mangansuperoxyd) in einer kleinen Glasretorte erhitzt. Die Hälfte des Schwefels oxydirt sich auf Kosten des Superoxyds zu schweflichter Säure, während sich die andere Hälfte mit dem Mangan zu Schwefelmangan verbindet. Man erhält es auch, und sicherer rein, als auf die eben genannte Art, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Kupferfeile oder mit Quecksilber in einer Retorte kocht. Das Metall oxydirt

sich dabei und reducirt die Säure zu schweflichter Säure, welche in Gasform entweicht, und entweder in dieser Gestalt über Quecksilber aufgefangen, oder in flüssiger Gestalt, durch Einsaugen in Wasser, erhalten wird, wobei man die Vorschriften befolgt, welche ich schon pag. 249. bei Bereitung des Chlorwassers angeführt habe. Das schweflichtsaure Gas löst sich indessen weit leichter im Wasser auf, als Chlor. Ist das erhaltene saure Wasser nicht völlig mit Gas gesättigt, so kann es noch durch Gefrieren concentrirt werden.

Die schweflichte Säure ist eine bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft beständige Gasart; bei höheren Graden von Kälte aber und durch starken Druck kann sie zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Um liquide schweflichte Säure zu erhalten, verfährt man, nach Bussy's Vorschrift, auf folgende Weise: Man leitet zuerst schweflichtsaures Gas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien. Hierauf läſst man es in einen Glaskolben treten, welcher mit einem Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Kochsalz und 2 Th. Schnee oder zerstoſsenem Eis umgeben ist. Hierdurch wird das Gefäſs bis zu —18° bis —20° abgekühlt, wodurch das Gas, ohne alle Beihülfe eines stärkeren Druckes, condensirt und liquid wird. Es stellt nun eine farblose, durchsichtige, flüchtige Flüssigkeit von ungefähr 1,45 spec. Gewicht dar, welche schon bei —10° kocht. Sie kann sich indeſs bei einer noch höheren Temperatur der umgebenden Luft liquid erhalten, weil sie, durch ihre eigene Verdunstung, sich unter —10° abkühlt. Wird sie in Wasser getropft, welches einige Grade über 0° Temperatur hat, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich im Wasser auf, und noch ein anderer Theil fällt, als ein schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande mit einem festen Körper, z. B. einer Glasröhre, berührt, so geräth sie in's Kochen, und das Wasser wird so stark abgekühlt, daſs es auf der Oberfläche, oder selbst durch seine ganze Masse gefriert. Die liquide schweflichte Säure ist so flüchtig,

dafs, wenn man auf eine, mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Weingeistthermometers bei +10° schweflichte Säure tropft, das Thermometer in der Luft bis —57°, und im Vacuum bis zu —68° sinkt. Quecksilber gefriert in der Thermometerkugel, und Bussy hat sogar Alkohol zum Erstarren gebracht. Wird Chlor-, Ammoniak- oder Cyangas durch eine kleine Glaskugel geleitet, welche mit Baumwolle umgeben, die mit schweflichter Säure befeuchtet ist, so wird diese Kugel so abgekühlt, dafs die Gase ohne alle Hülfe eines stärkeren Drucks condensirt werden.

Die gasförmige schweflichte Säure ist farblos. Ihr spec. Gewicht ist 2,247. Wenn dieses Gas durch Verbrennen erzeugt wird, so wird dabei das Volum der Luft und des Sauerstoffgases nicht verändert; oder wenn, nach einigen Versuchen, dabei wirklich eine Zusammenziehung statt finden sollte, so ist diese gewifs nur zufällig. Dieses Gas wird sowohl vom Wasser als vom Alkohol begierig eingesogen. Nach Saussure's Versuchen nimmt ein Maafs Wasser 43¾ Maafse, und 1 Maafs Alkohol 115¾ Maafse schweflichtsaures Gas auf.

Die schweflichte Säure ist eine der schwächsten Säuren und wird von allen übrigen, mit Ausnahme der Kohlensäure und Blausäure, ausgetrieben. Sie riecht nach brennendem Schwefel, und hat einen, diesem Geruche gleichen, höchst unangenehmen Geschmack. Das specifische Gewicht des mit schweflichter Säure gesättigten Wassers beträgt nach Fourcroy 1,04, nach Thomson 1,05, und enthält nur vier Procent seines Gewichts Säure. Durch Aufkochen wird diese ausgetrieben, und das Wasser verliert jede Spur von Säure. Läfst man sie in einem flachen Gefäfse oder in einer schlecht verkorkten Flasche an der freien Luft stehn, so saugt sie Sauerstoff ein und verwandelt sich in Schwefelsäure. Eben dieses geschieht, wenn man sie mit braunem Bleisuperoxyd digerirt, wobei ihr Geruch augenblicklich verschwindet.

Das Phosphor- und Schwefelwasserstoffgas wird von der schweflichten Säure condensirt und der Phosphor oder

Schwefel durch sie daraus niedergeschlagen. Dieſs findet jedoch beim Schwefelwasserstoffgase nicht statt, sobald beide Gase trocken sind. Kommt aber Wasser hinzu, so werden die Gase augenblicklich zerlegt, und es bildet sich ein schwefelhaltiges Magma, welches, nach Thomsons Behauptung, eine eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säure sein soll, welches indessen wenig wahrscheinlich erscheint. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bleibt bloſs Schwefel zurück. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber vermischt, leidet sie keine Veränderung; setzt man aber Wasser hinzu, so werden allmählich beide Gasarten absorbirt, und es wird Schwefelsäure gebildet. Dabei verbinden sich immer 2 Theile schweflichtsaures Gas mit 1 Theile Sauerstoffgas. Das schweflichtsaure Gas bleicht die thierischen Körper und zerstört die Pflanzenfarben. Man bedient sich daher desselben in Fabriken beim Bleichen seidener und wollener Zeuche; man nennt diese Arbeit schwefeln, und braucht dazu das Gas, welches sich aus brennendem Schwefel entwickelt. Die flüssige Säure hat dieselben bleichenden Eigenschaften, wie das Gas. Sie röthet die Lackmustinktur oder andere blaue Pflanzenfarben nicht so, wie die anderen Säuren, sondern vertilgt sie gänzlich; doch ist dazu erforderlich, daſs sie völlig frei von Schwefelsäure sei, weil diese die Farben wieder herstellt. Wenn man z. B. eine rothe Rose in schweflichte Säure eintaucht, so wird sie sogleich gebleicht, erhält aber ihre rothe Farbe wieder, wenn man sie nachher in verdünnte Schwefelsäure taucht. — Die Ursache dieser Erscheinung liegt, nach v. Grotthuſs's Versuchen, darin, daſs die schweflichte Säure sich mit den färbenden Stoffen verbindet und dadurch einen farbenlosen Körper hervorbringt; kommt aber dieser mit einer stärkeren Säure in Berührung, so verbindet sich der Farbestoff mit dieser, die schweflichte Säure wird ausgetrieben, und ein anderer vom Zutritt der neuen Säure abhängiger Farbenton hervorgebracht. Manche Farben, z. B. Cochenille, werden von der schweflichten Säure nicht angegriffen, andere hingegen, z. B.

Fernambuk, gänzlich von ihr zerstört. Uebrigens pflegt das durch schweflichte Säure Gebleichte, während des Verfliegens der Säure in der Luft, sich wieder zu färben.

Die schweflichte Säure besteht aus 50,144 Theilen Schwefel und 49,856 Theilen Sauerstoff, oder 100 Theile Schwefel verbinden sich in ihr mit 99,42 Theilen Sauerstoff, so daſs der Schwefel in der Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff aufnimmt, als in der schweflichten Säure. Ihre Sättigungscapacität ist 24,928, oder der oxydirte Körper, durch welchen sie neutralisirt wird, enthält halb so viel Sauerstoff, als diese Säure.

Einige Chemiker geben an, daſs die schweflichte Säure genau aus gleichen Theilen Schwefel und Sauerstoff bestehe. Diese Angabe läſst sich am leichtesten durch Wägung des schweflichtsauren Gases controlliren. Wenn die Bemerkung richtig ist, daſs Sauerstoffgas, welches in schweflichtsaures Gas verwandelt wird, sein Volum nicht verändert, so muſs das specifische Gewicht des schweflichtsauren Gases genau 2 mal so groſs sein, wie das des Sauerstoffgases. Um auf diesem Wege die Zusammensetzung der schweflichten Säure zu prüfen, habe ich mit aller möglichen Genauigkeit das specifische Gewicht des schweflichtsauren Gases zu bestimmen gesucht, und habe gefunden, daſs es, wie oben angeführt wurde, 2,247 ist. Gay-Lussac und Thénard fanden es bis zu 2,255. Da die Fehler bei Wägung dieses Gases von der Art sind, daſs sie es, durch Einmengung von atmosphärischer Luft, zu leicht angeben, so wäre es möglich, daſs die schweflichte Säure selbst noch weniger Sauerstoff enthielte, als oben angegeben ist.

4. Unterschweflichte Säure.

Diese niedrigste Säure des Schwefels hat man schon lange in ihren Verbindungen mit Salzbasen gekannt, aber nicht als eine eigenthümliche Säure betrachtet, sondern ihre Salze geschwefelte schweflichtsaure Salze *(Sulfites sulfurés)* genannt, und dieselben unrichtiger Weise

für eine mit den Doppelsalzen gleichartige Zusammensetzung gehalten. Berthollet entdeckte, dafs Eisen und Zink von tropfbarflüssiger schweflichter Säure aufgelöst werden können, ohne dafs Wasserstoffgas dabei entwikkelt würde, und dafs dabei eigene, farbenlose, krystallisirbare Salze gebildet würden, aus welchen andere Säuren die schweflichte Säure nebst dem Schwefel ausschieden. Späterhin entdeckte Vauquelin die Verbindung dieser Säure mit Natron, welche dadurch erzeugt wird, dafs man Schwefelnatrium eine Zeit lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Als Dulong eine niedrigere Säure des Phosphors entdeckt hatte (von welcher weiter unten die Rede sein wird) gerieth Gay-Lussac auf die Vermuthung, dafs die Säure in den geschwefelten schweflichtsauren Salzen ebenfalls eine eigenthümliche Säure sein möchte, in welchen die Basis mit dem Schwefel und der schweflichten Säure zugleich verbunden sei, oder in welchen beide zusammen eine Menge Basis sättigten, welche die schweflichte Säure für sich allein würde neutralisiren können; und diese Vermuthung ist neuerlich auch durch sehr interessante Versuche von Herschel bestätigt worden.

Wir können diese Säure noch nicht in isolirter Gestalt darstellen, wenn sie nicht etwa einer von denjenigen Körpern ist, welche man durch Behandlung der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel erhält, vielmehr wird dieselbe, sobald man sie auf nassem Wege aus ihren Verbindungen auszuscheiden sucht, zerstört, indem Schwefel sich niederschlägt und schweflichte Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Sie bildet sich, wenn entweder schweflichtsaure Salze in verschlossenen Gefäfsen mit gepulvertem Schwefel digerirt werden, oder wenn in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium so lange der Luft ausgesetzt wird, bis dasselbe beinahe farbenlos geworden ist, oder endlich noch leichter, wenn Zink- oder Eisenfeile in tropfbarflüssiger schweflichter Säure aufgelöst werden, wo man die Säure dann auf andere Basen, z. B. Erden und Alkalien, übertragen kann, wenn man die Metallsalze mit solchen niederschlägt. Bei diesen Auflösungen nimmt das

Zink oder Eisen die Hälfte des in der schweflichten Säure befindlichen Sauerstoffs auf, und mit der anderen Hälfte des Sauerstoffs bildet der Schwefel die neue Säure, und in den so erzeugten Salzen enthalten die Säure und die Basis gleiche Menge Sauerstoff. In den, durch Digestion eines schweflichtsauren Salzes mit Schwefel, erzeugten Verbindungen, enthält die Säure 2 mal so viel Sauerstoff, als die Basis.

Wenn man den Auflösungen der mit dieser Säure gebildeten Salze eine stärkere Säure tropfenweise zusetzt, so wird jene frei und erhält sich für einen Augenblick unzersetzt in der Auflösung; nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es wird Schwefel niedergeschlagen und der Geruch nach schweflichter Säure bemerkbar.

Gay-Lussac nennt diese Säure *Acide hyposulfureux*, welches Gilbert durch unterschweflichte Säure übersetzt hat. Sie besteht aus 66,80 Theilen Schwefel und 33,20 Theilen Sauerstoff, und der Schwefel ist darin mit halb so viel Sauerstoff, als in der schweflichten Säure, verbunden. Ihre Sättigungscapacität beträgt entweder 33,20 (d. h. ist dem Sauerstoffgehalte derselben gleich), oder nur halb so viel.

Wird liquide wasserfreie Schwefelsäure mit gepulvertem Schwefel vermischt, so erhält man bei viel Schwefel und einem geringeren Zusatze von Säure eine braune oder rothe Masse, welche bei einem gewissen Verhältnisse der Bestandtheile flüssig ist. Sie scheint die niedrigste Oxydationsstufe des Schwefels zu sein; aber sowohl das Verhältniſs ihrer Bestandtheile, als ihre übrigen Eigenschaften, sind noch unbekannt. Man weiſs nur, daſs sie bald sich zu zersetzen und schweflichtsaures Gas zu entwickeln anfängt. Durch Wasser wird diese Zersetzung sogleich bewirkt. Schweigger fand, daſs wenn man Schwefel in die Vorlage legt, in welche man wasserfreie Schwefelsäure abdestillirt, und die Fugen, nachdem der gröſste Theil der Luft im Apparate durch die Wärme ausgetrieben worden ist, luftdicht verschlieſst, nach beendigter Destillation die wasserfreie Schwefelsäure, während des

Erkaltens, wieder von dem Schwefel, womit sie sich in der Vorlage verbunden hatte, zu der wasserhaltigen Schwefelsäure in der Retorte, von welcher sie abdestillirt worden war, zurückgeht. Diese Thatsache scheint gegen die Idee zu streiten, daſs man die braune Verbindung von Schwefel und Schwefelsäure als ein Oxyd von Schwefel betrachten könne.

Mit einem gewissen Verhältnisse wasserfreier Schwefelsäure, welches dasjenige übersteigt, wodurch die flüssige braune Verbindung gebildet wird, erhält man eine feste grüne Verbindung, welche an der Luft Wasser anzieht und zu einer honiggelben, durchsichtigen Masse zerflieſst, welche sich nicht weiter verändert. Es ist möglich, daſs diese Verbindung unterschweflichte Säure in ihrem concentrirtesten Zustande ist. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie in schweflichte Säure und in Schwefel zersetzt.

Wird die grüne, feste Verbindung mit mehr wasserfreier Schwefelsäure vermischt, so löst sie sich darin mit schöner indigblauer Farbe auf, und diese blaue Auflösung kann zu gröſseren Mengen Nordhäuser Schwefelsäure gemischt werden, wodurch diese beständig blau gefärbt wird. Als was diese blaue Verbindung betrachtet werden soll, ist schwer zu bestimmen. — Diese Verbindungen von Schwefel mit wasserfreier Schwefelsäure wurden von Vogel bei seinen Versuchen, die Natur der rauchenden Schwefelsäure auszumitteln, entdeckt.

Der Schwefel giebt also vier bekannte Verbindungen mit Sauerstoff, und in diesen verhalten sich die Mengen des Sauerstoffs wie 1, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3, oder wie 2, 4, 5 und 6.

II. Säuren und Oxyde des Stickstoffes.

1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird aus salpetersaurem Kali (Salpeter) durch Destillation mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Eisen gewonnen.

Die Destillation mit Schwefelsäure geschieht in einem ähnlichen Apparate, wie ich bei Bereitung des Chlors (Fig.

(Fig. 1. Taf. III.) beschrieben habe, nur daſs man eine groſse Vorlage wählt, und daſs die Flasche dabei leer gelassen und mit Schnee oder kaltem Wasser umgeben wird. Auf 100 Theile Salpeter werden 48,5 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte erfordert, und die Destillation geschieht bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Salpeters, und die Salpetersäure wird frei und geht über. Während dessen erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, daſs die Säure durch die Hitze zersetzt, Sauerstoffgas entwikkelt und eine rothgefärbte Gasart, salpetrichte Säure, gebildet wird, die aus weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff, als die Salpetersäure, besteht. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr wird die Säure zerlegt, so daſs gegen den Schluſs der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzgrad anwenden muſs, das Gefäſs inwendig ganz undurchsichtig wird. Das Rohr in der Vorlage dient zu Ableitung des entwikkelten Sauerstoffgases, damit es das Gefäſs nicht zersprengt; die Säure, welche vom Gase mechanisch mit fortgeführt wird, verdichtet sich in der Flasche. Gieſst man Wasser in die Flasche, so erhält man mehr Säure, weil sich dann die salpetrichte Säure mit dem Sauerstoffe verbindet und im Wasser gelöst wird; diese Säure wird aber sehr dünn, und nimmt, so wie sie nach und nach mehr concentrirt wird, eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an. Je vorsichtiger bei der Destillation verfahren, und je weniger Hitze dabei angewendet wird, desto weniger wird die Säure zerlegt, und desto reiner fällt sie aus.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger gefärbt. Wird sie bei dem möglichst geringen Grade von Hitze überdestillirt, so ist sie gelblich; bei höherer Temperatur wird sie roth, bis dunkelbraun und undurchsichtig. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampfe angefüllt, und in der Luft stöſst sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Ihr specifisches Gewicht ist 1,50 bis 1,55.

Will man keine vollkommen concentrirte Salpetersäure haben, so thut man am besten, wenn man vor der Destillation die Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser verdünnt. Man erhält dann eine farbenlose Säure, und erst gegen den Schluſs der Arbeit bemerkt man Spuren von der Zerlegung der Säure in rothe Dämpfe und Sauerstoffgas.

Im Handel kommt eine Art verdünnte Salpetersäure vor, die man Scheidewasser nennt und farbenlos ist. Man gewinnt sie aus Salpeter, der (wie zur Bereitung der Schwefelsäure) mit gebranntem Eisenvitriol gemengt wird, wobei diese Salze ihre Bestandtheile umtauschen. Das Kali des Salpeters verbindet sich mit der Schwefelsäure des Vitriols zu schwefelsaurem Kali, und die Salpetersäure mit dem Eisenoxyd, zu salpetersaurem Eisen, von welchem die Säure bei höherer Temperatur leicht wieder getrennt werden kann. Die Destillation geschieht in groſsen eisernen Retorten, die inwendig mit einer dicken Kruste von rothem Eisenoxyd überzogen werden, damit sie die Säure nicht auflöse. Die Salpetersäure wird in groſsen Glasgefäſsen aufgefangen, in welche man Wasser gegossen hat. Durch die Hitze wird ein groſser Theil der Säure zerlegt und dadurch das Glas innerlich blutroth gefärbt; sie löst sich aber nachher im Wasser wieder auf und saugt den gröſsten Theil des entwickelten Sauerstoffgases ein. Die erhaltene Säure ist roth und ziemlich concentrirt, wird aber vor dem Verkaufe mit Wasser verdünnt. Ihr specifisches Gewicht soll 1,22 bis 1,23 sein.

Ueber den Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewicht hat Ure folgende Tabelle geliefert:

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,5000	79,700	1,4880	75,715	1,4730	71,730
1,4980	78,903	1,4850	74,918	1,4700	70,933
1,4960	78,106	1,4820	74,121	1,4670	70,136
1,4940	77,309	1,4790	73,324	1,4640	69,339
1,4910	76,512	1,4760	72,527	1,4600	68,542

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,4570	67,745	1,3270	44,632	1,1587	22,316
1,4530	66,948	1,3216	43,835	1,1526	21,519
1,4500	66,155	1,3163	43,038	1,1465	20,722
1,4460	65,354	1,3110	42,241	1,1403	19,925
1,4424	64,557	1,3056	41,444	1,1345	19,128
1,4385	63,760	1,3001	40,647	1,1286	18,331
1,4346	62,963	1,2947	39,850	1,1227	17,534
1,4306	62,166	1,2887	39,053	1,1168	16,737
1,4269	61,369	1,2826	38,256	1,1109	15,940
1,4228	60,572	1,2765	37,459	1,1051	15,143
1,4189	59,775	1,2705	36,662	1,0993	14,346
1,4147	58,978	1,2644	35,865	1,0935	13,549
1,4107	58,181	1,2583	35,068	1,0878	12,752
1,4065	57,384	1,2523	34,271	1,0821	11,955
1,4023	56,587	1,2462	33,474	1,0764	11,158
1,3978	55,790	1,2402	32,677	1,0708	10,361
1,3945	54,993	1,2341	31,880	1,0651	9,564
1,3882	54,196	1,2277	31,083	1,0595	8,767
1,3833	53,399	1,2212	30,286	1,0540	7,970
1,3783	52,602	1,2148	29,489	1,0485	7,173
1,3732	51,805	1,2084	28,692	1,0430	6,376
1,3681	51,068	1,2019	27,895	1,0375	5,579
1,3630	50,211	1,1958	27,098	1,0320	4,782
1,3579	49,414	1,1895	26,301	1,0267	3,985
1,3529	48,618	1,1833	25,504	1,0212	3,188
1,3477	47,820	1,1770	24,707	1,0159	2,391
1,3427	47,023	1,1709	23,910	1,0106	1,594
1,3376	46,226	1,1648	23,113	1,0053	0,797
1,3323	45,429				

Bedient man sich zur Bereitung der Salpetersäure eines Salpeters, welcher nicht mit besonderer Sorgfalt vor der Destillation von Kochsalz gereinigt wurde (welches immer die ökonomischte Art wäre, reine Salpetersäure zu erhalten), so enthält die daraus bereitete Salpetersäure Salzsäure. Um sie davon zu befreien, mischt

man sie mit einer concentrirten Auflösung des Silbers in Salpetersäure. Das Silber verbindet sich dabei mit dem Chlor der Salzsäure zu einem unlöslichen Körper, welcher gefällt wird. Hat sich die Säure geklärt, so wird sie abgefüllt und nochmals überdestillirt, um sie von dem im Ueberschuſs zugesetzten salpetersauren Silberoxyd zu reinigen.

Die rothe rauchende Säure ist auſserdem auch mit salpetrichter Säure vermischt, von welcher sie durch Kochen befreit werden muſs. Dieſs geschieht am besten in einer kleinen Glasretorte mit einer lose angesetzten Vorlage, worin die Säure so schnell als möglich aufgekocht wird. Die salpetrichte Säure geht dabei in die Vorlage über, und die reine Salpetersäure bleibt in der Retorte farbenlos zurück.

Die Salpetersäure kann nicht im wasserfreien und isolirten Zustande dargestellt werden. Sie enthält, nach Verhältniſs ihrer Sättigungscapacität für andere Basen, eine gröſsere Menge Wasser, als die Schwefelsäure. Wenn daher beim Destilliren die Schwefelsäure ihr Wasser fahren läſst, um sich mit dem Alkali im Salpeter zu verbinden, so findet die Salpetersäure nicht die zu ihrem Bestehen erforderliche Menge Wasser vor, und es zerlegt sich derjenige Antheil derselben, welcher nicht mit Wasser gesättiget werden kann, in Sauerstoffgas und salpetrichte Säure, und dieſs ist der Grund der häufigen Zersetzung, die wir bei Bereitung der concentrirten Salpetersäure haben eintreten sehen. In ihrem concentrirtesten Zustande, d. h. beim Minimum ihres Wassergehalts, ist sie flüchtiger und kocht bei niedrigerer Temperatur, als wenn sie einen gewissen Zusatz von Wasser hat. Bei 1,54 specifischem Gewicht soll sie, nach Daltons Versuchen, bei +80° kochen, bei 1,42 specifischem Gewicht hingegen kocht sie erst bei +120°. Sie enthält dann, nach Daltons Angabe 56, nach Ure's Tabelle zwischen 60 und 61 Procent Säure; verdünnt man sie mit mehr Wasser, so kocht sie bei immer abnehmender Temperatur, und das, was entweicht, ist wenig anderes, als Wasser, so daſs die Säure, wenn sie bis zu 1,42 specifi-

schem Gewicht concentrirt worden ist, dann überdestillirt, und über dieses Gewicht hinaus durch Destillation nicht weiter concentrirt werden kann.

Sie gefriert langsam, und zwar die von 1,3 specifischem Gewicht bei —20°, die concentrirte hingegen erst bei —40°. Sie ist weit flüchtiger, als die Schwefelsäure; in freier Luft stöfst sie einen weifsen Rauch aus, zieht nach und nach Wasser an, nimmt an Gewicht zu und wird verdünnt. Sie wird vom Lichte zerlegt, gelb gefärbt und entwickelt Sauerstoffgas, und mufs daher vor der Einwirkung des Sonnenlichts gänzlich verwahrt werden. Mit Wasser gemengt erregt sie Wärme, mit Eis oder Schnee hingegen starke Kälte. In den Verwandtschaftsgraden kommt sie der Schwefelsäure am nächsten. Von ihrer Zusammensetzung wird weiter unten die Rede sein. Ihre Sättigungscapacität beträgt 14,76.

Die Salpetersäure wird durch alle brennbare Körper zerlegt; durch Kohle und Schwefel aber nur bei einer erhöhten Temperatur. Vom Phosphor und von den meisten Metallen, besonders von Feilspähnen des Zinks, Eisens, Zinns, Kupfers u. m. a. wird die concentrirte Säure sehr schnell, bisweilen selbst mit Erscheinung von Feuer, die verdünnte Salpetersäure langsamer zerlegt. — Organische Stoffe werden eben sowohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie gröfstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung; z. B. wenn man ½ Loth Sandelöl mit ½ Loth rauchender Salpetersäure mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen ein rother und dicker Rauch, und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand. Ein Loth Terpentinöl, mit ½ Loth concentrirter Schwefelsäure und dann mit 1 Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. Wirft man eine glühende Kohle auf recht concentrirte Salpetersäure, so brennt sie mit vieler Heftigkeit, unter Entwickelung rother Dämpfe, fort. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe

in Oxalsäure, Aepfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure. Die meisten thierischen Körper werden gelb davon gefärbt. Man benutzt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuge gelbe Figuren zu drucken; denn die Salpetersäure zerstört die Farbe des Zeuges und bringt dafür die gelbe hervor. Auch bedient man sich der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde miteinander erhitzt werden. Die Salpetersäure hat außerdem eine sehr ausgedehnte Anwendung, nicht allein in der Chemie, wo sie das vorzüglichste Auflösungsmittel für Metalle ist, sondern auch in den Künsten und Gewerben.

2. Salpetrichte Säure.

Der rothe Rauch, welcher sich bei Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrichte Säure genannt wird. Sie hat eine große Verwandtschaft zur Salpetersäure, vereiniget sich damit in großer Menge und bildet in dieser Verbindung die rothe rauchende Säure, welche in der schwedischen Pharmakopoe den Namen *Acidum nitroso-nitricum* führt. Für sich und in isolirter Gestalt kann sie nur dargestellt werden, wenn man Stickstoffoxydgas mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Sauerstoffgas mischt und das Gemische stark abkühlt, wobei die Gase, nach Dülongs Versuchen, sich zu einer dunkelgrünen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten. Geschieht die Mischung über Quecksilber und bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, so erhält sie sich in der Gestalt eines dunkelgelblichrothen Gases. Die flüssige Säure hat die Eigenheit, beim Erkalten heller von Farbe zu werden, so daß sie bei —20° ganz farbenlos ist. In Berührung mit der Luft verdunstet sie

sehr schnell und bildet ein rothes Gas; und wenn sie sich einmal mit einem anderen Gase vermischt hat, so ist ein sehr hoher Grad von Kälte erforderlich, um sie wieder zu condensiren.

Mischt man diese Säure mit Wasser, so wird sie zum Theil zersetzt, es wird gasförmiges Stickstoffoxyd mit heftigem Aufbrausen entwickelt und eine Verbindung von Salpetersäure, salpetrichter Säure und Wasser gebildet. Dieselbe Zerlegung geht vor sich, wenn man sie mit Alkalien oder Erden zu verbinden versucht. Die salpetrichte Säure wird überhaupt leichter, als die Salpetersäure, zerlegt; daher besitzt auch eine Salpetersäure, welche salpetrichte Säure enthält, ein gröſseres Vermögen, andere Körper zu oxydiren, als die reine Salpetersäure.

Obgleich die salpetrichte Säure sich nicht unmittelbar mit den Alkalien und Erden vereinigen kann, so können doch solche Verbindungen auf Umwegen hervorgebracht werden. Wenn man z. B. salpetersaures Kali oder Baryterde gelinde glüht, so entweicht Sauerstoff und es bleibt ein im Wasser lösliches salpetrichtsaures Salz zurück. Am besten gelingt es indessen, wenn man salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und mit metallischem Blei kocht, wodurch basisches salpetrichtsaures Blei gebildet wird, welches nachher durch saure schwefelsaure Salze zerlegt werden kann, so daſs die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd und die salpetrichte Säure mit dem Oxyde sich verbindet, das vorher mit der Schwefelsäure verbunden war.

Die Sättigungscapacität der salpetrichten Säure beträgt 20,95. Sie verbindet sich eben so gut mit der Schwefelsäure, als mit der Salpetersäure. Die Verbindung mit der Schwefelsäure erhält man, wenn man 4 Maaſs Stickstoffoxydgas und 1 Maaſs Sauerstoffgas zusammen in concentrirte Schwefelsäure leitet. Die salpetrichte Säure wird von der Schwefelsäure zurückgehalten, und man bekommt eine krystallisirte Masse, die aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetrichter Säure besteht.

Diese Verbindung schmilzt bei gelinder Wärme, erstarrt aber beim Erkalten wieder. Bei stärkerer Erhitzung wird sie zerlegt, und zwar so, daſs Stickstoffoxyd in Gasgestalt entweicht und eine Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure zurückbleibt, aus welcher die letztere durch Destillation nicht abgeschieden werden kann, vermuthlich weil ihr das Wasser mangelt, ohne welches sie nicht erhalten werden kann. Wird die krystallisirte Doppelsäure mit Wasser gemengt, so entwickelt sich gasförmiges Stickstoffoxyd, und wenn nach und nach mehr Wasser zugesetzt wird, so entsteht das bei der rothen rauchenden Salpetersäure gewöhnliche Farbenspiel, wovon sogleich weiter unten die Rede sein wird.

Wahrscheinlich kann diese Verbindung nicht ohne Wasser bestehen; denn wenn man schweflichtsaures Gas und Stickstoffoxydgas mit Sauerstoffgas mischt, so entstehen zwar rothe Dämpfe, allein die krystallisirte Doppelsäure wird nicht eher, als beim Zutritte von etwas Wasser, gebildet, wo sie an der inneren Seite des Glases, wie Eis an den Fensterscheiben, anschieſst. Daraus sieht man, daſs die Gase, so lange sie im wasserfreien Zustande waren, nicht auf einander wirkten, welches gleichwohl geschehen müſste, wenn nicht zu ihrer Vereinigung Wasser erfordert würde.

Die Verbindungen der salpetrichten mit der Salpetersäure sind bekannt unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure; sie werden gewöhnlich gebildet, wenn man Salpetersäure durch Destillation aus dem Salpeter entwickelt. Man erhält diese Doppelsäure wasserhaltig, wenn man Stickstoffoxydgas so lange durch concentrirte Salpetersäure durchstreichen läſst, als noch etwas Gas verschluckt wird.

Sie ist, nach Verschiedenheit ihres Gehalts an salpetrichter Säure, gelb, pomeranzengelb, roth, oder röthlichbraun, und die salpetrichte Säure strebt immerfort durch Verdunstung daraus zu entweichen, daher die Luft über ihrer Oberfläche immer von beigemengter gasförmiger salpetrichter Säure roth ist. Für diesen Verbindungszustand

ist Wasser nicht nothwendig, und man kann eine wasserfreie Verbindung beider Säuren erhalten, wenn man in ein kleines Gefäſs, welches künstlich erkältet wird, ein Gemisch von 2 Maaſstheilen Stickstoffoxydgas mit einem Maaſstheile Sauerstoffgas hineinbringt. Man erhält dieselbe selbst dann, wenn man trockenes salpetersaures Bleioxyd destillirt und die dabei entwickelten Gase durch eine stark (z. B. bis zu 20°) erkältete Glasröhre streichen läſst. Sie ist grünlich oder pomeranzengelb; raucht stark in der Luft; ihr specifisches Gewicht ist 1,451; sie kocht bei +28°.

Diese Doppelsäure wird zum Theil zerlegt, wenn man Wasser zusetzt; es entwickelt sich Stickstoffoxyd in Gasform, und dadurch vermehrt sich verhältniſsmäſsig die Menge der Salpetersäure, so wie sich die salpetrichte Säure zugleich vermindert. Doch wird die letztere nicht gänzlich zerlegt, so daſs in der, unter dem Namen Scheidewasser vorkommenden, gemeinen verdünnten Salpetersäure noch eine bedeutende Menge salpetrichte enthalten ist, von welcher Säure das Scheidewasser seinen eigenthümlichen Geruch hat. Man kann deren Anwesenheit auch entdecken, wenn man die Säure mit Bleioxyd (Glätte) bis zur vollen Sättigung digerirt, wo die Lösung gelb wird, wenn sie salpetrichtsaures Blei mit enthält.

Diese Doppelsäure hat übrigens die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so daſs sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen in's Gelbe, aus diesem in's Grüne, dann in's Blaue übergeht, endlich aber farbenlos wird. Dabei wird durch jeden neuen Zusatz von Wasser Stickstoffoxydgas entwickelt, bis die Säure farbenlos geworden ist. Die wasserfreie Doppelsäure kann indessen mit einer geringen Menge Wasser gemischt werden, ohne daſs eine Gasentwickelung dabei entsteht.

Gay-Lussac, und mit ihm noch einige andere Chemiker, betrachtet diese Verbindung der beiden Säuren als eine eigenthümliche, besondere Säure, welche er *Acide nitreux* nennt, während die eigentliche salpetrichte Säure den

Namen *Acide hyponitreux*, untersalpetrichte Säure, erhält, und zwar aus dem Grunde, weil sie gerade aus einem Volum Stickgas und 2 Volum Sauerstoffgas gebildet wird. Ich kann aber dieser Ansicht nicht beitreten, denn eine jede Säure hat ihre Charaktere als Säure durch ihr Vermögen, sich mit Salzbasen zu Salzen zu verbinden. Der hier beschriebenen Säure fehlt dieses Vermögen gänzlich, und zu den Salzbasen verhält sie sich durchaus wie eine Verbindung von salpetrichter Säure mit Salpetersäure, welche die Salze dieser beiden Säuren hervorbringt; da man dagegen, nach der Analogie mit der Unterschwefelsäure, erwarten mufste, dafs sie Salze gäbe, in welchen die Base zugleich mit der Menge von salpetrichter Säure und Salpetersäure vereinigt wäre, die erforderlich ist, wenn jede für sich ein neutrales Salz mit der Base liefern sollte.

3. Gasförmiges Stickstoffoxyd, Salpetergas. Nitröses Gas.

Dieses Gas erhält man in den meisten Fällen, wo Salpetersäure durch Metalle oder andere brennbare Körper zerlegt wird; jedoch ist es selten rein, sondern sehr oft mit Stickstoffgas, kohlensaurem Gas und gasförmigem Stickstoffoxydul verbunden.

Am reinsten wird es bereitet, wenn man Kupfer oder Quecksilber in der Wärme in gewöhnlichem Scheidewasser auflöst. Die Auflösung geschieht in einer kleinen Retorte, die so viel als möglich gefüllt wird, ohne dafs die Masse beim Kochen überlaufen kann, und das Gas wird nicht eher aufgefangen, als bis die atmosphärische Luft aus dem Gefäfse vertrieben ist, welches dann der Fall ist, wenn das Innere der Retorte nicht mehr roth gefärbt erscheint. Man mufs es über ausgekochtem Wasser auffangen, damit es nicht durch den Stickstoffgehalt der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verunreiniget wird.

Dieses Gas ist farbenlos, verändert die blauen Pflan-

zenfarben nicht, färbt aber mehrere thierische Stoffe gelb, tödtet lebendige Thiere, und erstickt das Feuer. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0392. Das Wasser nimmt davon, nach Henry, $\frac{1}{18}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Volumens auf, wenn es luftfrei ist. Enthält dasselbe aber atmosphärische Luft, so löst es bis 0,118 seines Volumens auf. Mit fetten und flüchtigen Oelen verbindet es sich chemisch und giebt ihnen eine gröſsere Consistenz.

Die ausgezeichneteste Eigenschaft dieser Gasart ist, daſs sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine rothe Gasart hervorbringt, welche gasförmige salpetrichte Säure ist. 100 Maaſs gasförmiges Stickstoffoxyd nehmen 25 Maaſs Sauerstoff auf, um sich in salpetrichte Säure, 50 Maaſs, um sich in salpetrichtsaure Salpetersäure, und 75 Maaſs, um sich in Salpetersäure zu verwandeln. Man benutzte diese Eigenschaft des Gases eine Zeit lang zu eudiometrischen Proben, fand aber endlich, daſs die Resultate darnach unrichtig wurden, daſs das Gas, nach Verschiedenheit der Mischungen, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnehme.

Vermischt man Stickstoffoxydgas mit Schwefel- oder Phosphorwasserstoffgas, so werden diese zum Theil zerlegt; der Schwefel oder Phosphor wird abgesetzt und das Gas in Stickstoffoxydulgas verwandelt. Bei einer höheren Temperatur, wenn es z. B. durch glühende Glasröhren geleitet wird, erleidet es für sich keine Veränderung, wird aber von brennbaren Körpern, die man in die Glasröhre bringt, zerlegt und in Stickstoffgas umgewandelt. Der elektrische Schlag verwandelt es in Stickstoffgas und Salpetersäure. Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge allmählich in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch daſs sich der Wasserstoff mit den beiden Bestandtheilen des Gases verbindet, und mit dem einen Wasser, mit dem andern Ammoniak bildet. Mit Wasserstoffgas vermischt und angezündet, brennt es mit grüner Flamme, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt giebt es eine groſse, schön leuchtende grün-

liche Flamme, die, dem Glanze nach, am meisten der Flamme des brennenden Zinks ähnlich ist. Ein Gemisch von 4 Theilen Ammoniakgas mit 5 Theilen Stickstoffoxydgas kann durch den elektrischen Funken entzündet werden und verbrennt mit einem Knalle. Angezündeter Phosphor und stark glühende Kohle, die man in Stickstoffoxydgas bringt, brennen mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas; entzündeter Schwefel hingegen verlöscht darin. Der Pyrophor (eine aus Schwefel, Kalium, Kohle und Thonerde zusammengesetzte selbstentzündliche Masse) entzündet sich und brennt in diesem Gase mit einer schönen und hellen Flamme.

Das gasförmige Stickstoffoxyd wird von der concentrirten Salpetersäure eingesogen, auf Kosten der Säure zu salpetrichter Säure oxydirt, und giebt, nach Verschiedenheit der Menge der letztern, eine grüne oder rothe Farbe. Nach Priestley's Angaben können 100 Theile Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte 90 Gewichtstheile gasförmiges Stickstoffoxyd aufnehmen. Wird Sauerstoffgas durch diese rothe Säure geleitet, so verliert sie nach und nach ihre rothe Farbe und wird vollkommen oxydirt. Mit einer Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul verbindet es sich sehr leicht und in großer Menge. Die Flüssigkeit nimmt davon eine beinahe schwarze Farbe an und wird undurchsichtig. Auch von Zinnoxydulauflösungen wird dieses Gas verschluckt. Es kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden, wird aber dabei zum Theil zerlegt, entwickelt Stickstoffgas und färbt die Eisensalze roth, d. h. es verwandelt einen Theil des darin befindlichen Eisenoxyduls in Oxyd. Diese Lösung saugt Sauerstoffgas aus der Luft ein, wobei Salpetersäure gebildet und die Flüssigkeit roth und durchsichtig wird. Man hat sie ebenfalls zu Eudiometerproben benutzt; sie giebt aber den Stickstoffgasgehalt in der Luft zu groß an, weil das Stickstoffoxydgas allmählich zersetzt wird.

Wenn Salpeter bei Glühhitze in einem Silbertiegel erhitzt wird, so entweicht Sauerstoffgas, und es wird salpetrichtsaures Kali gebildet; setzt man aber das Brennen

noch länger fort, so wird auch die salpetrichte Säure zerstört, und zuletzt bleibt eine im Wasser lösliche Salzmasse von scharfem ätzenden Geschmack übrig, die eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Kali ist, und aus welcher ersteres durch Säuren ausgetrieben werden kann. Beim Salpeter werde ich mehr davon sprechen. Das Stickstoffoxydgas kann auf diese Weise sowohl mit Natron, als mit Kalk, und wahrscheinlich auch mit den übrigen alkalischen Erdarten verbunden, erhalten werden, doch kann es sich mit keiner derselben unmittelbar vereinigen. In diesen Verbindungen spielt das Stickstoffoxyd die Rolle einer Säure. Seine Sättigungscapacität ist halb so groſs als sein Sauerstoffgehalt, und beträgt 26,5. Es ist wahrscheinlich, daſs man durch Vermischen von Stickstoffoxydkali oder Stickstoffoxydbaryt mit andern Salzen, deren Säure sich mit dem Kali oder dem Baryt verbindet, das Stickstoffoxyd auf andere Basen übertragen kann, welche es beim Glühen nicht zu behalten vermögen; aber diese Klasse von Verbindungen ist noch gar nicht untersucht.

4. Gasförmiges Stickstoffoxydul. Lustgas. Oxydirtes Stickstoffgas.

Wenn man dem Stickstoffoxydgase einen Theil seines Sauerstoffgases entzieht, so verwandelt es sich in eine andere Gasart, welche das Oxydul des Stickstoffs ist und sich vom Salpetergase sehr wesentlich unterscheidet. Man erhält sie, wenn man Salpetergas über einer Auflösung von schweflichtsaurem Kali, oder über einem Gemenge von Schwefel, Eisenfeile und Wasser, oder über angefeuchteten Eisenspähnen, einsperrt. Das Stickstoffoxydgas setzt dabei einen Theil seines Sauerstoffs an diese Körper ab, und vermindert sich bis zur Hälfte seines Volumens.

Es wird auch erzeugt, wenn man Eisen oder Zink in sehr verdünnte Salpetersäure auflöst; ferner, wenn Alkohol durch Salpetersäure langsam in Aether verwandelt, und endlich, wenn Salpetergas mit Phosphorwasser-

stoffgas gemengt, oder über glühendes Eisen oder glühenden Salpeter geleitet wird. — Am besten erhält man es indessen aus salpetersaurem Ammoniak. Dieses Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird, muſs zu diesem Behuf mit einer von Salzsäure freien Salpetersäure zubereitet sein; wenn man es mit gemeinem Scheidewasser macht, muſs dieses vorher so lange mit salpetersaurem Silber gemengt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Salzsäure wird dabei durch das Silberoxyd zersetzt und als Chlorsilber ausgeschieden, und das überschüssig zugesetzte Silbersalz mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, worauf die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren abgedunstet wird. Das Salz wird in eine Retorte mit Entwickelungsrohr (Fig. 1. Taf. II.) eingelegt, und die Retorte über der Flamme einer Lampe oder über einigen Kohlen erhitzt. Es schmilzt erst und kommt dann in's Kochen, wobei das Gas in groſser Menge entwickelt wird. Zeigen sich weiſse Dämpfe in der Retorte, so ist die Hitze zu stark und es wird ein Theil des Salzes sublimirt. Bei dieser Zerlegung verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser, und der Stickstoff desselben mit dem Stickstoffoxyd (welches auſserdem bei der Zersetzung der Säure erzeugt werden würde) zu Stickstoffoxydul; das Gas wird über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz im Wasser aufgefangen. Nimmt man dazu reines Wasser, so leidet man, durch das Einsaugen des Gases im Wasser, einen bedeutenden Verlust. Entwickelt man das Gas aus einem unreinen, Salzsäure haltigen Salze, so erzeugt sich anfangs eine Menge Chlor, wodurch das Gas verunreiniget wird, und wovon es durch Umschütteln mit Wasser nicht befreit werden kann, weil beide Gasarten ziemlich gleich löslich darin sind. In diesem Falle muſs es daher mit einer Lauge von ätzendem Kali, oder mit Kalkwasser umgeschüttelt werden. Noch eine andere Verunreinigung des Gases entsteht, wenn bei seiner Bereitung aus salpetersaurem Ammoniak die Hitze zu stark wird; es entwickelt sich dann ein Theil Ammoniak unzersetzt, und

die Salpetersäure wird nur bis zu Stickstoffoxydgas reducirt, welches sich mit dem Stickstoffoxydul vermischt. Es kann gröfstentheils durch eine Auflösung von Eisenvitriol weggeschafft werden.

Diese Gasart wurde von Priestley im Jahre 1776 entdeckt. Davy entdeckte im J. 1800 deren Wirkungen auf das Einathmen und mittelte die Eigenschaften derselben aus, wodurch sie höchst merkwürdig wird, und im Jahre 1823 entdeckte Faraday, dafs dieses Gas durch einen starken Druck zu einem Liquidum condensirt werden kann. Man verfährt dabei auf dieselbe Weise, wie ich bei Condensation des Cyangases anführte, mit dem Unterschiede, dafs man salpetersaures Ammoniak in die Röhre legt, und dafs hierzu eine viel stärkere Röhre nothwendig ist. Man erhitzt das Ende der Röhre, worin das Salz liegt, während man das andere künstlich abkühlt. Durch die Hitze wird das Salz zersetzt, und in dem kalten Ende sammeln sich zwei Flüssigkeiten an, von welchen die unterste eine gesättigte Auflösung von Stickstoffoxydul in Wasser, und die obere condensirtes Stickstoffoxydul ist. Bei +7° Temperatur bedarf es 50 Atmosphären Druck, und zerschmettert daher leicht die Röhren, weshalb der Versuch mit Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln angestellt werden mufs. Das Stickstoffoxydul ist in diesem Zustande ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, welches das Licht weniger als irgend ein anderer bekannter flüssiger Körper bricht. Bei —23° erhält es sich noch flüssig. Wird das Ende der Röhre, worin es sich befindet, bis zu +10° erwärmt, und das andere bis zu —18° abgekühlt, so geräth es in's Kochen und destillirt in das kältere Ende über. Wird die Röhre abgebrochen, so verwandelt es sich mit Explosion in Gas.

Als Gas ist es farblos und ohne Geruch. Es ist schwerer, als die atmosphärische Luft, da sein specifisches Gewicht sich zu dem der Luft, wie 1,527 zu 1,00 verhält. Seine specifische Wärme, mit der eines gleichen Volumens Luft verglichen, beträgt 1,3503; mit gleichem Gewicht Luft verglichen 0,8878, und mit einem gleichen

Gewicht Wasser verglichen 0,2369. — Es wird vom Wasser aufgelöst, welches davon $\frac{3}{4}$ seines Volumens aufnimmt. Das Wasser bekommt davon einen schwach süfslichen Geschmack und einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der Alkohol nimmt davon etwas mehr als das $1\frac{1}{2}$fache seines Volumens auf. (M. s. die Tabelle S. 436.)

Es wird vom Stickstoffoxydgase nicht verändert, auch nicht, wie dieses, von Eisenoxydulsalzen aufgelöst. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet, verbrennt es mit einem starken Knalle. Vermischt man reines gasförmiges Stickstoffoxydul mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, so verändert es sich nicht; öffnet man aber die Flasche, worin die Mischung geschehen ist, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit einem Knalle. Die Ursache davon ist, dafs das Phosphorwasserstoffgas sich in diesem Gase nicht von selbst entzünden kann; wird aber das Gefäfs geöffnet und das Gemisch von der Luft berührt, so entzündet es sich in der Oeffnung und verbrennt dann auf Kosten des Stickstoffoxyduls augenblicklich. Der Versuch ist schön und leicht ausführbar, ohne Gefahr des Zerspringens des Glases, besonders wenn er in einer Flasche geschieht, die nur 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt hat.

Ein angezündeter Spahn, welchen man in dieses Gas bringt, brennt darin mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, und ein glimmender Spahn entzündet sich mit Heftigkeit. Angezündeter Schwefel, der mit einer schwachen Flamme brennt, verlischt darin gänzlich; brennt er aber mit starker Flamme, oder sitzt er auf einem Hölzchen, welches sich sogleich mit entzündet, so fährt er fort zu brennen, aber nicht mit einer hellblauen Flamme, wie im Sauerstoffgas, sondern mit einer gelblichrothen, an den Kanten rosenroth gefärbten Flamme. Phosphor, den man angezündet hineinbringt, brennt mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, kann aber nicht darin entzündet werden, selbst wenn er von glühenden Körpern berührt wird. Ist aber das Gas von atmosphärischer Luft verunreiniget, so entzündet er sich sehr leicht.

Kohle

Kohle und Eisen können in diesem Gase mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgase, verbrannt werden. Im Allgemeinen erfordern jedoch die Körper, die in diesem Gase verbrennen sollen, einen höheren Wärmegrad, als zur Entzündung im Sauerstoffgase.

Thiere und Menschen, welche dieses Gas einathmen, empfinden dabei einen eigenen angenehmen süfslichen Geschmack, der die ganze Lunge auszufüllen scheint, und wenn das Gas frei von atmosphärischer Luft ist, auch die Lunge vor dem Einathmen desselben gut von der Luft entleert wird, so fallen sie in eine Art von behaglichem Rausch, der eine oder ein Paar Minuten dauert, und ohne nachtheilige Folgen wieder verschwindet. Das Einathmen geschieht aus einem Beutel von Goldschlägerblättchen, der mit einem hinlänglich weiten, passenden Mundstücke versehen ist, auf die Weise, dafs man aus dem Beutel ein- und in ihn ausathmet, auch die Nasenlöcher gut zuhält. Das Volumen des Gases nimmt dabei schnell ab, und von 3 bis 4 Quart bleibt nach einer Minute Ein- und Ausathmen wenig mehr als einige Cubikzoll zurück. Der Rausch kann durch lang fortgesetztes Einathmen bis zum Verlust der Besinnung gehen. Man hat übrigens nicht gefunden, dafs das Gas einen schädlichen Einflufs auf die Gesundheit hätte, und die Nachtheile, die mancher davon empfunden hat, rühren von beigemengtem Chlor her, wenn bei der Entwickelung unreines Salz gebraucht worden ist, oder von Stickstoffoxydgas, wenn die Hitze bei der Bereitung zu stark war, oder das Salz salpetersaures Silberoxyd oder Kupferoxyd enthielt. Auf jeden Fall mufs man, ehe man die Einathmungsversuche anstellt, kleine Mengen des Gases in die Lungen einziehen, um zu sehen, ob es frei von Chlor oder Stickstoffoxydgas ist, welche sich sogleich durch ein unangenehmes herbes oder selbst erstickendes Gefühl in der Luftröhre zu erkennen geben; überhaupt mufs man als Grundsatz annehmen, zum Einathmen nie ein Gas zu nehmen, welches nicht von Anfang an rein ist, denn es gelingt nie mit Sicherheit, es durch Waschen so rein zu erhal-

ten, daſs es ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden könne. Wegen dieser berauschenden Eigenschaften hat man das Gas auch Lustgas genannt. Es wird vom Blute aufgelöst, welches davon eine purpurrothe Farbe annimmt, und ein ganz kleiner Theil desselben wird beim Einathmen zersetzt. Ein in dieses Gas eingesperrtes Thier stirbt an den fortwährenden Wirkungen des Berauschens.

Mit den feuerfesten Alkalien kann das Stickstoffoxydul, nach Davy's Versuchen, verbunden werden, und damit eigene Salze geben, die einen eigenen, scharfen, ätzenden, alkalischen Geschmack besitzen. Diese Verbindungen können nur dargestellt werden, wenn ein Gemenge von ätzendem und schweflichtsaurem Alkali in Salpetergas gebracht wird; dieses giebt nämlich seinen Sauerstoff an die schweflichte Säure ab, und das Stickstoffoxydul verbindet sich in dem Augenblicke, wo es gebildet wird, mit dem freien Alkali. Die Vereinigung kann indessen nicht unmittelbar geschehen, und die Aetzlauge löst von diesem Gase nicht mehr, als das reine Wasser, auf. Diese Verbindungen krystallisiren und werden durch die schwächsten Säuren zerlegt, mitunter selbst von der Kohlensäure der Luft, wobei das Stickstoffoxydul ausgetrieben wird. Sie detoniren schwach mit brennbaren Körpern und sind übrigens wenig bekannt. — Die Verbindung des Stickstoffoxyduls mit Ammoniak und alkalischen Erden hat nicht gelingen wollen. Uebrigens gilt von diesen Verbindungen dasselbe, was ich schon von den Verbindungen des Stickstoffoxyds angeführt habe.

Zusammensetzung des Stickstoffs und seiner Oxydationsstufen.

Ich habe im Vorhergehenden von der quantitativen Zusammensetzung des Stickstoffs und seiner Oxyde und Säuren nichts erwähnt, um dem Leser diese wichtige und schwierige Frage im Zusammenhange vorlegen zu können.

Ich habe schon beim Stickstoffe erwähnt, daſs wir Veranlassung haben, ihn als einen zusammengesetzten Kör-

per zu betrachten, und hieraus folgt, dafs die Salpetersäure auf zweierlei Weise zusammengesetzt betrachtet werden kann, nämlich entweder als aus Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Nitricum und Sauerstoff bestehend. Wir werden nun beide Fälle näher betrachten und mit dem anfangen, welchen uns die Erfahrung als den richtigeren anzusehen heifst, d. h. nach welchem der Stickstoff als Radikal der Salpetersäure betrachtet wird.

Es ist eigentlich Gay-Lussac, welchem wir die genauere Kenntnifs von der Zusammensetzung der beiden Oxyde zu verdanken haben, indem er fand, dafs Kalium, wenn es in einem der beiden Gase erhitzt wird, sich entzündet und brennt, und dafs dabei Kali und Stickstoff gebildet wird. 100 Volumtheile des Oxyduls lassen dabei 100 gleiche Theile Stickstoffgas zurück; 100 Theile des Oxyds aber nur 50 Theile. Durch die Untersuchung, wie viel Kalium dabei oxydirt werde, fand Gay-Lussac, dafs das gasförmige Stickstoffoxydul aus einer Verbindung von zwei Volumtheilen Stickstoffgas mit 1 Theil Sauerstoffgas bestehe, die sich im Augenblicke der Verbindung von 3 zu 2 Volumtheilen zusammenziehen. Das Stickstoffoxydgas hingegen besteht, nach seinen Versuchen, aus gleichen Volumtheilen beider Gasarten, die sich bei der Vereinigung nicht zusammenziehen; und ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Schlüsse ist, dafs das specifische Gewicht beider Gasarten genau so viel beträgt, als es betragen müfste, wenn man annimmt, dafs sie so zusammengesetzt sind.

Was die Zusammensetzung der salpetrichten Säure betrifft, so ist man nicht ganz einig darüber gewesen, weil diese Säure den analytischen Untersuchungen nicht in absolut isolirter Gestalt unterworfen werden kann, und weil man einige Zeit lang ihre Verbindungen mit der Salpetersäure, welche man durch die Vermischung des gasförmigen Stickstoffoxyds mit Sauerstoffgas erhält, für reine salpetrichte Säure angesehen hat. Seitdem man aber gefunden hat, dafs die salpetrichte Säure, wenn sie mit Ammoniak neutralisirt wird, die Eigenschaft hat, dafs

eine Auflösung ihres Salzes im Wasser, sich mit Entwickelung von reinem Stickstoffgase zersetzt, ohne dafs eins von den Oxyden des Stickstoffs dabei zum Vorschein kommt, und ohne dafs das Salz seiner Neutralität dadurch beraubt wird; so mufs diese Säure dem Volumen nach aus 2 Theilen Stickstoffgas und 3 Theilen Sauerstoffgas bestehen, weil unter diesen Umständen kein anderes Verhältnifs möglich ist, so dafs dadurch alle, durch ungleiche Resultate unmittelbarer Versuche entstandene Streitigkeiten geschlichtet sind. Da man auf dieselbe Weise gefunden hat, dafs salpetersaures Ammoniak, ohne Veränderung seiner Neutralität, in Wasser und Stickstoffoxydul zerlegt, und dafs dabei weder Stickstoffgas, noch Stickstoffoxydgas zugleich mit entwickelt wird, auch ohne dafs das Salz seine Neutralität dabei verliert; so folgt daraus, dafs in der Salpetersäure 2 Volumentheile Stickstoffgas mit 5 Volumentheilen Sauerstoffgas verbunden sein müssen, wie überdiefs auch durch directe Versuche bestimmt ausgemittelt ist.

Verwandelt man diese Maafstheile in Gewichtstheile, so bestehen die Oxydationsstufen des Stickstoffs aus:

	Stickstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.
Stickstoffoxydul	63,93	36,07	100	56,414
Stickstoffoxyd	46,99	53,01	—	112,828
Salpetrichte Säure	37,14	62,86	—	169,242
Salpetersäure	26,17	73,83	—	282,071

Diese Zahlen fallen etwas höher im Sauerstoffgehalte aus, wenn man sie nach Biots und Arrago's Wägung des Stickstoffgases berechnet, dessen specifisches Gewicht dabei etwas zu leicht bestimmt worden zu sein scheint. Sie sind durch Berechnung aus der, durch unmittelbare Versuche bestimmten Sättigungscapacität der Salpetersäure ausgemittelt.

Wir sehen demnach hieraus, dafs die Progression, in welcher der Stickstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet, sich verhält, wie die Zahlen 1 zu $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$, oder

wie 2 zu 1, 2, 3 und 5. Das nachfolgende Schema zeigt die relativen Volumina der Bestandtheile der verschiedenen Stickstoffoxyde in kleinen Quadraten. Die mit R ausgefüllten Vierecke bezeichnen die Volumina des Radikals, die leeren aber die Volumina des Sauerstoffs.

R	R	1					Stickstoffoxydul,
R	R	2					Stickstoffoxyd,
R	R	3					Salpetrichte Säure,
R	R	5					Salpetersäure.

Wir haben auch gesehen, daſs die Sättigungscapacität bei der Salpetersäure 14,75 und bei der salpetrichten Säure 20,953 beträgt, d. h. daſs sich in der Salpetersäure 5mal, in der salpetrichten Säure 3mal so viel Sauerstoff befindet, als in irgend einem Oxyde enthalten ist, welches mit diesen Säuren neutrale Verbindungen geben kann.

Es ist eine, bis auf sehr wenige Ausnahmen gültige Regel, daſs, wenn zwei oxydirte Körper sich verbinden, der Sauerstoff des Einen entweder dem Sauerstoff des Andern gleich, oder ein Vielfaches desselben mit einer ganzen Zahl, z. B. 2, 3, 4, 5 u. s. w. ist. Die Zusammensetzung der neutralen salpetersauren und salpetrichtsauren Salze stimmt folglich vollkommen mit dieser Regel überein, selbst wenn man den Stickstoff als das einfache Radikal der Säure betrachtet.

Allein beide Säuren können sich mit gröſseren Quantitäten gewisser Oxyde verbinden, als ihre Neutralisation gerade erfordert. Die Salpetersäure kann sich z. B. mit Bleioxyd in vier verschiedenen Verhältnissen vereinigen, die sich gegen einander verhalten, wie die Zahlen 1, 2, 3 und 6. In der ersten dieser Verbindungen enthält die Säure 5mal den Sauerstoff des Bleioxyds; in der andern $2\frac{1}{2}$mal; in der dritten $1\frac{2}{3}$mal, und in der vierten enthält das Bleioxyd $1\frac{1}{5}$mal so viel Sauerstoff als die Säure.

Eben so kann sich die salpetrichte Säure in drei verschiedenen Verhältnissen mit dem Bleioxyd verbinden, die sich wie 1, 2 und 4 zu einander verhalten. In dem ersten enthält die Säure 3mal so viel Sauerstoff als das Bleioxyd, in dem zweiten $1\frac{1}{2}$mal so viel, und im dritten enthält das Bleioxyd $1\frac{1}{3}$mal so viel Sauerstoff als die Säure.

Von solchen Abweichungen von der allgemeinen Regel treffen wir auch Beispiele bei den Arsenik- und Phosphorsäuren; doch mit Ausnahme der letzten Grade, wo das Oxyd $1\frac{1}{5}$ und $1\frac{1}{3}$mal so viel Sauerstoff als die Säure enthält, welche bis jetzt noch bei keiner andern Säure, als bei der Salpetersäure, aufgefunden worden sind.

Vom ersten Ursprunge der antiphlogistischen Chemie an, bis zu der Entdeckung, daſs sich das Ammoniak durch die elektrische Säule zu einem, mit Quecksilber amalgamirbaren metallartigen Körper reduciren lasse, haben mancherlei Umstände zu der Vermuthung Anlaſs gegeben, daſs auch der Stickstoff zusammengesetzt sei. Es war daher natürlich, zu untersuchen, in wiefern die Ansichten über die Zusammensetzung des Stickstoffs, die im Vorhergehenden erwähnt worden sind, etwas dazu beitragen könnten, jene Abweichungen der Salpetersäuren von dem gewöhnlichen Verhalten anderer Körper zu erklären.

Wir haben gesehen, daſs der Stickstoff eine bestimmte Menge Sauerstoff enthalten könne, welche, nach der weiter unten anzuführenden Sättigungscapacität des Ammoniaks berechnet, 56,414 Procent vom Gewichte des Stickstoffs ausmacht. Reducirt man dieses Gewicht auf Raumtheile, so findet man, daſs dasselbe, als Sauerstoff betrachtet, genau die Hälfte von dem Volumen des Stickstoffgases beträgt. Denn wenn das specifische Gewicht des letztern, nach meiner und Dulongs Wägung, 0,976 beträgt, das des Sauerstoffgases aber 1,1026 ist, wovon die Hälfte 0,5513 ausmacht, so müssen auf 9,76 Theile Stickstoff 5,513 Theile Sauerstoff kommen, und es verhält sich 9,76 : 5,513 = 100 : 56,464. In diesem Falle bestände sonach der Stickstoff aus 1 Volumen Nitricum mit

1 Volumen Sauerstoff, und die Oxydationsstufen des Nitricum würden gebildet aus 1 Volumen Nitricum mit 1, 2, 3, 4 und 6 Volumina Sauerstoff. Dieſs giebt für die Zusammensetzung dieser Oxydationsstufen dem Gewicht und Volumen nach folgende Reihe:

	dem Gewichte nach				d. Vol. nach.	
	Nitricum.	Sauerst.	Nitr.	Sauerst.	Nitr.	Sauerst.
Stickstoff	43,536	56,464.	100	129,694	1	1
Stickstoffoxydul	27,87	72,13.	—	258,809	1	2
Stickstoffoxyd	20,48	79,52.	—	388,281	1	3
Salpetrichte S.	16,19	83,81.	—	517,665	1	4
Salpetersäure	11,41	88,59.	—	776,424	1	6

Nach dieser Ansicht über die Zusammensetzung der Salpetersäure stellt sich das oben über die Oxyde des Stickstoffs gegebene Schema folgendergestalt dar:

R	1						Stickstoff,
R	2						Stickstoffoxydul,
R	3						Stickstoffoxyd,
R	4						Salpetrichte Säure,
R	6						Salpetersäure.

Wenden wir nun diese durch Berechnung gefundenen hypothetischen Zusammensetzungen dazu an, die oben erwähnten anscheinenden Anomalien in den Verbindungen der Salpetersäuren mit verschiedenen Oxyden, z. B. des Bleies, auszugleichen; so finden wir, daſs in den neutralen Verbindungen die Salpetersäure 6mal, die salpetrichte Säure aber 4mal so viel Sauerstoff enthalte, als das Bleioxyd; wogegen in den nachfolgenden Verbindungen, in der Salpetersäure 3mal, 2mal oder einmal, und in der salpetrichten Säure 2mal und einmal so viel Sauerstoff, als im Bleioxyd, enthalten ist.

So lange die bei der Arsenik- und Phosphorsäure eintretende ähnliche Ausnahme nicht auf genügende Weise so erklärt werden kann, dafs sie mit der oben angeführten Regel für die Verbindungen der oxydirten Körper übereinstimmt; so lange kann die gegebene Berechnung allerdings wohl nicht als gültiger Beweis angesehen werden. Wenn man indessen alle Umstände, welche für die Zusammensetzung des Stickstoffs aus Sauerstoff und einem bis jetzt in isolirter Gestalt unbekannten Körper sprechen, zusammenstellt, und in Erwägung zieht, dafs dieselben insgesammt ein und dasselbe Resultat geben; so wird eine solche Ansicht wohl einige Aufmerksamkeit verdienen.

Diejenigen, welche eine ausführlichere Entwickelung der hier vorgetragenen Ideen wünschen, verweise ich auf den 5ten Theil der *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*. Seite 193. folg. *).

III. Säuren und Oxyde des Phosphors.

1. Phosphorsäure.

Der Phosphor kann bei zwei verschiedenen Temperaturen brennen, und bildet dabei zwei verschiedene Säuren. — Wenn Phosphor in trockenem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft angezündet wird und mit einer hellen Flamme brennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefäfsen aufgesammelt werden kann. Er setzt sich in Gestalt eines weifsen lockern Schnees an, der, wenn er in's Wasser kommt, sich erhitzt, und dabei ein Zischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie Phosphorsäure, die auf keine andere Weise erhalten werden kann. Zur Aufsammlung aller durch Verbrennen erzeugten Phosphorsäure wird aber ein weitläuftiger Apparat erfordert, wodurch die Arbeit erschwert wird.

*) Die deutsche Uebersetzung des hier angeführten Aufsatzes befindet sich in Gilberts Annalen der Physik. Febr. 1814.

Indefs wenn man einen kleinen Verlust nicht in Betracht zieht, und nicht auf absolute Abwesenheit des Wassers sieht, so kann man sie ganz einfach so erhalten, dafs man trockene, einige Gran schwere Stücke von Phosphor in eine kleine auf einer porzellanenen Schüssel stehende Porzellantasse legt, den Phosphor entzündet, und hierauf eine Glocke von 2 bis 300 Cubikzoll Inhalt darüber stülpt. Nach beendigter Verbrennung findet man die Schüssel mit einer losen, wolligen Masse von wasserfreier Phosphorsäure bedeckt, deren Menge man nach Belieben durch neue Verbrennungen von Phosphor vermehren kann, nachdem man die Glocke aufgehoben und die verdorbene Luft darin sich umwechseln gelassen hat. Wird die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure mit Wasser übergossen und in wasserhaltige verwandelt, so löst sie sich nicht sogleich im Wasser auf, sondern schwimmt darin in Form durchsichtiger Flocken, deren Menge nach und nach abnimmt, und welche in weniger als einer Stunde vollkommen aufgelöst sind.

Am besten und leichtesten erhält man diese Säure, wenn man 1 Theil Phosphor bei gelinder Wärme mit 12 Theilen verdünnter reiner Salpetersäure (die z. B. aus 4 Theilen rauchender Säure und 8 Theilen Wasser besteht) kocht. Es wird dabei der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und Stickstoffoxydgas in Menge entwickelt. Am besten macht man diese Arbeit in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, um die Säure aufzufangen, die zugleich mit dem Gase übergeht. Ist der Phosphor verschwunden, so wird die Destillation noch so lange fortgesetzt, als noch etwas von Salpetersäure übergeht. Die Phosphorsäure bleibt dann in der Retorte zurück und bildet eine syrupartige, ungefärbte Flüssigkeit. Sie enthält noch viel Wasser, und ein wenig Salpetersäure, wovon sie durch Erhitzen im Platintiegel befreit werden kann. Die erhitzte Säure schmilzt und fliefst wie Oel, erstarrt aber beim Erkalten zu einem durchsichtigen Körper, welcher nun w a s s e r h a l t i g e P h o s p h o r s ä u r e ist. Die Phosphorsäure hält das Wasser mit grofser Begierde

zurück. Nachdem sie bis zum anfangenden Glühen abgedampft worden ist, wobei sie beständig, so oft man den Deckel vom Tiegel abnimmt, raucht, indem sich ein Theil verflüchtigt, so enthält sie noch so viel Wasser, daſs sie nach dem Erkalten weich und zähe, wie Terpenthin, bleibt. Bei fortgesetztem Glühen wird sie nach und nach weniger wasserhaltig, so daſs sie endlich, nach dem Erkalten, eine glasähnliche Masse bildet. Aus einer syrupsdicken Auflösung von Phosphorsäure, welche sich selbst überlassen war, hat man platte, sechsseitige, prismatische Krystalle von wasserhaltiger Phosphorsäure erhalten, welche an der Luft zerflossen, deren Wassergehalt aber nicht untersucht wurde. Sie löst sich im Wasser leicht auf, und zieht aus der Luft in wenigen Augenblicken Feuchtigkeit an. Schmilzt man die Säure in einem gewöhnlichen Thontiegel, so werden dessen Bestandtheile aufgelöst und man erhält ein unlösliches Glas, welches aus Phosphorsäure, Thon- und Kieselerde besteht.

Man kann die Phosphorsäure aus Knochen und Urin bereiten. Die Knochenerde besteht nämlich zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurem Kalk, und aus diesem läſst sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ausscheiden. Die Knochen werden weiſs gebrannt und in Salpetersäure aufgelöst, so lange sich noch etwas auflösen kann; hierauf wird die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt, und mit einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei gemengt, bis das Gemenge einen süſsen Geschmack annimmt. Geschieht die Fällung mit essigsaurem Blei, so enthält der Niederschlag bisweilen zugleich einen kleinen Antheil von phosphorsaurem Kalk, der sich jedoch sehr leicht zerlegen läſst, wenn man dem Gemenge einen geringen Ueberschuſs von essigsaurem Blei zusetzt und dasselbe nachher einige Stunden digerirt. Die Phosphorsäure verbindet sich hier mit dem Bleie zu einem im Wasser unlöslichen Salze, welches sich niederschlägt, während der Kalk mit der Salpetersäure verbunden bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum gebracht, mit kochendheiſsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und

geglüht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Blei wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleioxyd mit der letztern zu unlöslichem schwefelsauren Bleie verbindet und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, womit die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Theile geglühtes phosphorsaures Blei erfordern 33,25 Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird filtrirt und bis zur Syrupsdicke abgedunstet, worauf sie durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreit werden kann. Findet man die Säure bleihaltig, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder sie, nach der Abdunstung bis zur Syrupsdicke, in Alkohol auflösen, wodurch das aufgelöste Bleisalz gefällt wird.

Eine andere Art, diese Säure zu medicinischem Gebrauch zu bereiten, ist die Digestion 1 Theils gebrannter Knochen mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist. Man erhält dadurch schwefelsauren Kalk, der zum gröfsten Theile unlöslich bleibt, und eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk, die durch das Filtrum von dem Unaufgelösten abgeschieden wird. Die Lösung wird mit ätzendem Ammoniak vermischt, welches basisch-phosphorsauren Kalk niederschlägt, und in Verbindung mit der überschüssigen Säure als phosphorsaures Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Diese wird nachher abgedampft und durch Filtriren von dem Gypse gereiniget, der sich von Zeit zu Zeit niederschlägt, darauf das Salz eingetrocknet und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Flufs gebracht, wobei das Ammoniak unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben wird, die Säure aber zurückbleibt.

Aus Urin kann man Phosphorsäure bereiten, wenn man ihn mit Bleiessig mengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag besteht aus schwefel-

saurem, salzsaurem und phosphorsaurem Blei, und wird gewaschen, gebrannt und durch Schwefelsäure zerlegt.

Den sauren phosphorsauren Kalk kann man auch zerlegen, wenn man ihn bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampft, und dann mit Schwefelsäure, welche mit Alkohol verdünnt worden ist, so lange mengt, bis die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile digerirt worden, Schwefelsäure im Ueberschusse enthält, worauf sie filtrirt und ausgedrückt wird. Der Alkohol wird nachher in einer Retorte mit Vorlage abdestillirt, und die liquide Säure in Platingefäfsen abgedampft, bis die überflüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist.

Die wasserhaltige Phosphorsäure ist feuerbeständig und verflüchtiget sich sehr unbedeutend, selbst beim Weifsglühen. Sie kann durch Schmelzen nicht vom Wasser befreit werden, und hält einen bedeutenden Theil davon zurück, dessen Menge jedoch noch nicht sicher bestimmt ist. Im geschmolzenen Zustande ähnelt sie einem Glase; ist sie rein, so löst sie sich allmählich im Wasser auf. Dieses Auflösen ist oft von einem fortwährenden Prasseln des ungelösten Theils begleitet, welches wahrscheinlich vom Zerspringen des Glases herrührt. Enthält hingegen die Säure eine geringe Menge Kalk oder andere fremde Stoffe, so löst sie sich nach der Verglasung im Wasser entweder gar nicht mehr, oder doch nur sehr langsam auf. Diese Auflösung hat einen angenehmen, scharf sauren Geschmack und ist eine von den stärkeren Säuren. Auf nassem Wege, d. h. im aufgelösten Zustande, weicht sie der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure; allein bei höherer Temperatur treibt sie dieselben aus, weil die Phosphorsäure, als feuerbeständig, unaufhörlich durch ihre Masse fortwirken kann, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der übrigen Säuren sich sogleich verflüchtigen. Die Phosphorsäure wird nicht blofs vom Wasser, sondern auch vom Alkohol aufgelöst. Von der Kohle und den Metallen wird sie bei höherer Temperatur zerlegt.

Die Phosphorsäure besteht aus 44 Theilen Phosphor und 56 Theilen Sauerstoff, oder 100 Theile Phosphor

vereinigen sich mit 127,45 Theilen Sauerstoff. Die Sättigungscapacität derselben beträgt 22,4; sie weicht von dem Verhalten anderer Säuren darin ab, daſs sie mit Alkalien keine neutrale krystallisirende Salze giebt, sondern daſs die anschieſsenden Salze immer einen Ueberschuſs entweder von Säure, oder von Alkali enthalten. Im ersteren Falle enthält die Säure 5 und im zweiten $2\frac{1}{2}$mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere ihr gewöhnliches Verhältniſs ist. Dieser Umstand hat, wie beim Stickstoff, zu der Vermuthung Anlaſs gegeben, daſs der Phosphor Sauerstoff enthalte; indessen scheinen die bisherigen Versuche diese Vermuthung nicht zu rechtfertigen.

2. Phosphorichte Säure.

Wenn man den Phosphor, bei einer nicht über +20° ansteigenden Wärme, der freien Luft aussetzt, so leuchtet er mit einem blassen und schwachen Scheine und giebt einen weiſsen, knoblauchartig riechenden Rauch von sich, welcher Wasser aus der Luft anzieht, sich damit verdichtet und eine schwache flüssige Säure bildet, welche **phosphorichte Säure** genannt wird.

Diese Säure wird **wasserfrei** erhalten, wenn Phosphor bei einem unvollkommenen Zutritt von Sauerstoff in der Luft verbrennt. Dieſs geschieht ganz einfach auf folgende Weise: Man nimmt eine Glasröhre von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser und 10 Zoll Länge, schmilzt das eine Ende derselben so zu, so daſs nur noch ein Loch von der Gröſse einer starken Stecknadel bleibt, und biegt hierauf in einem Abstande von 1 bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge von diesem Ende die Röhre in einen stumpfen Winkel. Man wirft hierauf ein Stückchen Phosphor hinein, so daſs er nahe an die kleine Oeffnung zu liegen kommt, worauf man ihn erhitzt, bis er sich entzündet. Er brennt nun mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, und die gebildete phosphorichte Säure, als Rauch durch den schwachen Luftstrom weggeführt, condensirt sich, in dem aufwärtsstehenden Theile der Glasröhre, in Gestalt

eines weissen, nicht im mindesten krystallinischen Mehles. Der Phosphor muss von Zeit zu Zeit wieder von unten her erwärmt werden, jedoch mit der Vorsicht, dass nichts davon unverändert sublimire, was leicht geschieht. Die phosphorichte Säure ist in diesem Zustande flüchtig, und kann von einer Stelle der Röhre zur andern sublimirt werden. An die Luft gebracht, entzündet sie sich von selbst, durch die Hitze, welche durch die Condensation von Wasser entsteht, und verbrennt zu Phosphorsäure. In Wasser ist sie leicht auflöslich, und wenn sie Phosphorsäure enthielt, so bleibt diese als durchsichtige Flocken einige Zeit lang noch unaufgelöst.

Wasserhaltige phosphorichte Säure wird erhalten, wenn intermediärer Chlorphosphor mit Wasser vermischt wird; wenn man nämlich einen geringen Antheil Wasser hinzugiesst, so entweicht Salzsäure in Gasgestalt, während die Masse sich erhitzt. Nachdem die Säuren mit Wasser versetzt worden, wird das Gemenge abgedunstet, wobei die Salzsäure entweicht, die phosphorichte Säure aber in Gestalt eines dicken Liquidums zurückbleibt, welches, unter langsamen Verdunsten, durchscheinende parallelepipedische Krystalle ansetzt, die aus wasserhaltiger phosphorichter Säure mit Krystallwasser bestehen. — Wird diese krystallisirte Säure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, und fängt darauf an, sich so zu zerlegen, dass die phosphorichte Säure in Phosphor und Phosphorsäure verwandelt wird, der Phosphor aber, im Augenblicke seiner Ausscheidung, einen Theil Wasser zerlegt, und theils mit dessen Sauerstoffe Phosphorsäure, theils mit dem Wasserstoffe Phosphorwasserstoffgas bildet, welches letztere in Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt und bei Berührung der Luft sich entzündet. Am Ende kann aber auch die ganze Masse Feuer fangen und brennen. In freier Luft wird sie sehr langsam oxydirt und in Phosphorsäure verwandelt; diese Oxydation geht aber desto schneller von statten, jemehr die Säure verdünnt ist. Sie muss daher so stark concentrirt, wie möglich, und in gut verschlossenen Gefässen

aufbewahrt werden. Zuletzt bleibt nur Phosphorsäure zurück.

Wird die phosphorichte Säure mit Metalloxyden oder Metallsalzen vermischt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, wie z. B. von Quecksilber; so verwandelt sie sich auf Kosten des Oxyds oder Salzes in Phosphorsäure, und die Metalle werden reducirt. Mit Hülfe der Wärme geschieht diese Veränderung oft augenblicklich. Versucht man leicht oxydirbare Metalle, z. B. Eisen oder Zink, in phosphorichter Säure aufzulösen, so wird Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und die Lösung enthält ein phosphorsaures Metallsalz.

Die phosphorichte Säure besteht aus 56,67 Theilen Phosphor und 43,33 Sauerstoff; oder 100 Theile Phosphor verbinden sich mit 76,446 Sauerstoff. Bei den meisten Körpern tritt der Fall ein, daſs der Sauerstoff in zwei aufeinander folgenden Oxyden sich wie $1:1\frac{1}{2}$, d. h. wie 2:3, oder doch wie 1:2 verhält. Von diesen Verhältnissen machen die beiden Säuren des Phosphors eine Ausnahme. Wir haben gesehen, daſs die gewöhnliche Sättigungscapacität der Phosphorsäure $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts beträgt, und wir finden hier ein ähnliches Verhältniſs wieder, weil der Phosphor in der Phosphorsäure $\frac{2}{5}$ Sauerstoff mehr, als in der phosphorichten Säure, aufnimmt, und der Sauerstoff in jener zu dem Sauerstoffe in letzterer sich verhält $=5:3$. In dieser Hinsicht haben diese Säuren viel Analogie mit den beiden Salpetersäuren, wenn man diese als aus Stickstoff und Sauerstoff bestehend ansieht; und alle Anomalien, welche die Phosphorsäure darbietet, würden verschwinden, wenn der Phosphor ein oxydirter Körper wäre, wie die Hypothese über die Zusammensetzung des Stickstoffs von diesem annimmt. Indessen ist durch Versuche ausgemittelt worden, daſs sich der Phosphor mit anderen brennbaren Körpern, z. B. mit Metallen, verbindet, ohne etwas Sauerstoff zu verlieren, und der Phosphor im Phosphoreisen giebt dieselbe Menge Phosphorsäure, welche ein gleiches Gewicht Phosphor in gewöhnlicher Gestalt liefert.

Die Sättigungscapacität der phosphorichten Säure ist 28,914, oder die Basis, durch welche sie neutralisirt wird, enthält $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff, als die phosphorichte Säure. Sie gehört zu den schwächeren Säuren.

Humphry Davy lehrte uns zuerst die wasserfreie phosphorichte Säure, so wie die Bereitung der krystallisirten wasserhaltigen, kennen. Vor ihm bereitete man die phosphorichte Säure auf die Weise, daſs man Phosphorstangen in einen gläsernen Trichter stellte, mit der Vorsicht, daſs sie nicht einander berührten, wodurch sie leicht in Entzündung gerathen; der Trichter wurde dann in die Oeffnung einer Flasche gesteckt, welche man in einen Keller oder an einen andern feuchten Ort stellte, und zur Verhütung des Staubes bedeckte. Der Phosphor oxydirt sich nun langsam auf Kosten der Luft zu phosphorichter Säure, welche die Feuchtigkeit der Luft condensirt, womit sie eine saure Flüssigkeit bildet, welche in die Flasche hinunter tropft. Anfangs ist diese Flüssigkeit bloſs phosphorichte Säure; aber indem sie beständig in Berührung mit der Luft bleibt, verwandelt sich ein Theil davon in Phosphorsäure, so daſs man ein Gemenge von beiden Säuren erhält. Man hat, gewiſs ohne hinreichenden Grund, dieses zufällige Gemenge von beiden Säuren als in einem bestimmten Verhältnisse gemischt betrachten wollen, und hat es Unterphosphorsäure genannt. Es hat keine Analogie mit der Unterschwefelsäure, und ist nur ein Gemenge der beiden Säuren in veränderlichen Verhältnissen, je nachdem es längere oder kürzere Zeit der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt war.

3. Unterphosphorichte Säure.

Dulong hat entdeckt, daſs der Phosphor noch eine dritte Säure bilden kann, die noch weniger Sauerstoff als die phosphorichte Säure enthält, und von ihrem Entdecker *Acide hypophosphoreux*, im Deutschen unterphosphorichte Säure, genannt wird. Vor dieser Entdeckung von Dulong kannte man nicht mehr als zwei Säuren von einem

einem Radikal, welche dem Namen nach leicht von einander unterschieden wurden, wie z. B. Phosphorsäure und phosphorichte Säure. Die Nomenclatur hatte keine dritte Säuerungsstufe vorausgesetzt, und statt den Namen der neuen Säure, dem Grundsatz der Nomenclatur gemäſs, mit einer andern Endigung des Radikal-Wortes zu bilden, bildete Dulong den Namen mit dem griechischen Pronomen *hypo (sub)*, und diese, für die Säuren, ganz unpassende Nomenclatur ist nachher von Gay-Lussac in der Wissenschaft befestigt worden, durch Anwendung derselben auf die beiden später entdeckten Säuren des Schwefels.

Man erhält sie, wenn Phosphorbaryum mit Wasser übergossen und digerirt wird, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in diese Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoffe des Wassers Phosphorwasserstoffgas bildet. Die Säure verbindet sich mit der Baryterde zu einem im Wasser sehr leicht löslichen Salze, aus welchem, nach Abscheidung des ungelösten Rückstandes auf dem Filtrum, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure leicht niedergeschlagen werden kann. Die Säure bleibt dabei in der Lösung zurück, und kann durch vorsichtige Abdunstung bis zur Stärke eines dünnen Syrups concentrirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Versucht man, durch stärkere Hitze das Wasser auszutreiben, so wird die Säure zersetzt, stöſst Phosphorwasserstoffgas aus und verwandelt sich in Phosphorsäure. Die Lösung dieser Säure im Wasser hat einen beiſsenden und scharfen sauren Geschmack. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metallen zu eigenen Salzen, welche sich im Allgemeinen durch ihre groſse Leichtlöslichkeit auszeichnen, so daſs selbst diejenigen Körper, welche mit den beiden andern Phosphorsäuren schwerlösliche Salze geben, mit dieser leichtlösliche bilden.

Dulong giebt an, daſs er durch eine etwas verwikkelte, und folglich nicht ganz zuverlässige analytische Untersuchung gefunden habe, daſs der Phosphor in dieser

Säure mit halb so viel Sauerstoff, als in der phosphorichten, verbunden sein möchte, fügt aber hinzu, er halte es für möglich, daſs auch Wasserstoff in die Zusammensetzung dieser Säure eingehen, und sie daher eine Säure mit zusammengesetztem Radikal sein könne; die quantitative Zusammensetzung derselben verdient demnach der Gegenstand einer ferneren Untersuchung zu werden.

4. Oxyde des Phosphors.

Wenn Phosphor lange im Wasser liegt, so überzieht er sich mit einer weiſsen Kruste, welche immer dicker wird. Wird dieselbe abgeschabt, jedoch so, daſs kein Phosphor mit abgeht, so erscheint sie milchweiſs, weich und zu einer zusammenhängenden Masse zusammendrückbar. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich und brennt. In vor dem Zutritte der Luft verwahrten Gefäſsen giebt sie Wasser, Phosphor und eine rothe flüchtige Masse. Mit Wasser gekocht, wird sie roth.

Rothes Phosphoroxyd wird erhalten, wenn Phosphor in kochendem Wasser geschmolzen, und auf denselben durch eine feine Röhre ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wird. Dabei entsteht ein Verbrennen des Phosphors unter dem Wasser, es bildet sich Phosphorsäure, die sich im Wasser auflöst, und Phosphoroxyd, welches in der Flüssigkeit aufgeschwemmt wird, die sich dadurch allmählich röthet. Der Versuch selbst ist ein recht schönes Experiment, um zu zeigen, daſs da, wo die Verwandtschaften sehr stark sind, das Wasser nicht mehr löscht, und Feuer mitten in seiner Masse entsteht. Sobald der Versuch so lange fortgesetzt worden ist, daſs beim Zuströmen des Sauerstoffgases keine Flamme mehr entsteht, so läſst man das Wasser sich klären, gieſst die saure Flüssigkeit ab und wäscht das Oxyd aus, worauf es ausgedrückt und in einen kleinen Destillationsapparat gebracht wird, in welchem zuerst das Wasser und dann der noch anhängende Phosphor abgetrieben werden; das Oxyd bleibt als eine zinnoberrothe Materie zurück. Es ist nun ge-

wöhnlich mit etwas Phosphorsäure verunreinigt, welche mit Wasser ausgezogen werden kann. Dieses Oxyd erhält man auch, wenn Phosphor an der Luft verbrennt, wobei, wenn die Phosphorsäure aufgelöst wird, eine rothe Materie auf der Stelle und um dieselbe herum, wo der Phosphor lag, zurückbleibt. Dieses Oxyd leuchtet nicht im Dunkeln. Bei einer Temperatur über + 100° brennt es mit gelber Flamme, verlöscht aber, wenn es nicht mehr erhitzt wird. Von Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickstoffoxydgas zu Phosphorsäure aufgelöst. Von fetten oder flüchtigen Oelen, von Alkohol oder Aether, wird es nicht aufgelöst.

Diese Oxyde sind noch zu wenig untersucht, als daſs man entscheiden könnte, ob sie, wie es am wahrscheinlichsten zu sein scheint, zwei verschiedene sind, oder ob das weiſse nur eine Verbindung des rothen mit Wasser ist.

IV. Säuren und Oxyde des Chlors.

Chlor kann mit Sauerstoff drei Säuren bilden, welche jedoch noch nie in der Natur gefunden worden, sondern immer Kunstproducte sind. Chlor verbindet sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoffe, sondern nur dann, wenn ein Körper mitwirkend ist, zu welchem die neue Verbindung Verwandtschaft hat, und mit welchem sie sich verbinden kann. Ehe ich eine jede dieser Verbindungen einzeln abhandele, will ich die Art anführen, deren wir uns gewöhnlich bedienen, um Chlor mit Sauerstoff zu verbinden, und welche die Grundoperation zur Darstellung für eine jede dieser Oxydationsstufen wird.

In eine Auflösung von kaustischem (oder gewöhnlichem kohlensauren) Kali leitet man Chlorgas, das auf die schon beschriebene Art bereitet ist. Das Gas wird viel schneller und in gröſserer Menge von der Kaliauflösung, als von Wasser allein, eingesogen. Nach einiger Zeit fängt ein Salz an sich abzusetzen. Man muſs deshalb die Röhre, wodurch das Gas geleitet wird, am Ende

34 *

erweitert haben, so daſs dieselbe nicht durch das Salz verstopft wird. Dieses Salz ist Chlorkalium oder sogenanntes salzsaures Kali, und besteht aus einer Verbindung des Metalles Kalium mit Chlor. Das Kali besteht aus demselben Metalle und Sauerstoff. Kommt Chlor in Berührung mit dem Kali, so verbindet sich das Metall Kalium mit Chlor, und der Sauerstoff geht vom Kalium auf einen Antheil Chlor über, welcher dadurch in Säure verwandelt wird, und sich mit einem Theile unzersetzten Kali's zu einem Salze verbindet. Die Verwandtschaft, durch welche Chlor oxydirt wird, ist hier zusammengesetzt aus der Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoffe und aus der der Chlorsäure zum Kali. Im Anfange der Operation bildet sich chlorichtsaures Kali und Chlorkalium, und dieſs dauert so lange, bis daſs der Kaligehalt in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Man erkennt diesen Punkt daran, daſs ein, in die Flüssigkeit getauchtes, rothes Lackmuspapier entweder schwach oder gar nicht blau gefärbt, und kurz darauf ganz gebleicht wird. Man scheidet nun das Salz, welches sich abgesetzt hat und fast nur Chlorkalium ist, ab, und läſst dann auf's Neue Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen. Nun fängt ein anderes Salz sich abzuscheiden an, welches durch Einwirkung des Chlors auf das chlorichtsaure Salz gebildet wird, und dieses Salz ist chlorsaures Kali, vermengt mit einem geringen Antheile Chlorkalium, in welche beide endlich der ganze Gehalt von Kali verwandelt ist, wenn man kaustisches Kali anwendet, oder die Hälfte vom Kali, wenn man kohlensaures Kali angewendet hat, wobei die zweite Hälfte in Bicarbonat verwandelt wird, d. i. in ein kohlensaures Salz mit doppeltem Gehalte an Kohlensäure. Das Kali, welches sich mit Chlor verbunden, ist zu $\frac{5}{6}$ in Chlorkalium und zu $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kali verwandelt.

Auf gleiche Weise, wie das Kali zur Umwandlung des Chlors in Säure beiträgt, bewirken dasselbe auch andere Basen, und man bedient sich zu diesem Zwecke bald der Baryterde, bald der Kalkerde.

Bei den Benennungen der Säuren des Chlors ist vorzüglich auffallend zu bemerken, welche Verwirrung durch Namen entsteht, die auf Gerathewohl und ohne Rücksicht auf eine principmäſsige und consequente Nomenclatur gewählt sind. Die höchste Säure wird hier oxydirte Chlorsäure genannt, die zweite Chlorsäure und die dritte chlorichte Säure. Dieſs ist gerade so, als wenn wir die Schwefelsäure oxydirte Schwefelsäure, und die Unterschwefelsäure Schwefelsäure nennen würden; wenn wir aber nun, um die Nomenclatur dieser Säuren mit der der übrigen consequent zu bilden, die höchste Säure des Chlors Chlorsäure, und die zweite Unterchlorsäure nennen wollten, so würde dieſs ganz sicher zu Verwechselungen Veranlassung geben, da der Name Chlorsäure von Allen für die zweite in der Ordnung gebraucht wird.

1. Oxydirte Chlorsäure. Oxychlorsäure.

Diese Säure wurde von Graf Stadion in Wien 1814 entdeckt. Sie wird auf folgende Art bereitet: Chlorsaures Kali wird bei einer gelinden Hitze geschmolzen und dann erkalten gelassen. Der Salzklumpen wird, wo möglich, ganz oder in so groſse Stücke zerbrochen, als eingebracht werden können, in eine Retorte gelegt, und hierauf mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 mal vom Gewichte des Salzes mit wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,85 übergossen. Die Säure und das Salz wirken mit groſser Heftigkeit auf einander, deshalb wird das Salz zuvor geschmolzen, um, so viel wie möglich, die Berührungsfläche zu vermindern. Vermischt man sie ohne diese Vorsichtsmaaſsregel, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine Explosion, welche das Gefäſs zertrümmert. Während dieser Einwirkung der Säure und des Salzes wird ein gelbes Gas entwickelt, welches chlorichte Säure ist (wovon weiter unten), und sobald alle Einwirkung aufgehört zu haben scheint, wird die Retorte im Wasserbade erwärmt, dessen Wärme nicht über $+60°$ gehen, und in welches die Retorte nicht tiefer eingetaucht sein darf, als hinreicht, um bloſs das Salz-

gemenge zu erwärmen, weil sonst das entwickelte Gas durch diese geringe Erwärmung leicht explodirt. Man läſst nun die Masse so lange in diesem Wasserbade, bis sie alle Farbe verloren hat. Das chlorsaure Kali wird in diesem Falle auf die Weise durch die Schwefelsäure zersetzt, daſs diese die Hälfte des Kali's aufnimmt, während die Chlorsäure, welche dabei abgeschieden wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an diejenige abtritt, welche zurückbleibt und sich in chlorichte Säure verwandelt, welche in Gasform entweicht. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht nun aus zwei Salzen, nämlich aus saurem schwefelsauren und oxydirt chlorsaurem Kali. Sie wird zu Pulver gerieben, in der möglich geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Das oxydirt chlorsaure Salz ist das im Wasser schwerauflöslichste und krystallisirt zuerst, und das saure schwefelsaure Kali bleibt in der Mutterlauge. Das angeschossene Salz muſs noch einmal aufgelöst und krystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Man erhält gewöhnlich nur $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des chlorsauren Kali's, obgleich man wenigstens die Hälfte davon erhalten müſste, aber das übrige bleibt in der Mutterlauge. Dieses Salz wird nun mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, vermischt, und bei einer Temperatur von ungefähr +138° destillirt, wobei zuerst Wasser und hierauf eine saure Flüssigkeit langsam überdestillirt. Diese ist nun oxydirte Chlorsäure, verunreinigt mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie durch einen richtigen Zusatz von Barytwasser und nachherige Destillation befreit werden kann. Enthält sie Chlorwasserstoffsäure, so kann diese vor der Destillation mit Silberoxyd weggenommen werden.

Diese Säure ist nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von einem rein sauren Geschmack, und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Sie wird nicht durch das Sonnenlicht, nicht durch schweflichte Säure, und nicht durch

Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und löst Zink und Eisen mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Sie ist ihren Verwandtschaften nach eine sehr starke Säure, und scheint die festeste Verbindung von Chlor und Sauerstoff zu sein.

Diese Säure bildet sich auch, wenn man die elektrische Säure, mittelst Dräthen von Platin, sich durch liquide chlorichte Säure entladen läſst, wobei sich oxydirte Chlorsäure an dem positiven Drathe bildet, während Chlor an der negativen Seite entweicht. Die Zersetzung geht anfangs langsam vor sich, aber später entfärbt sich die Flüssigkeit sehr bald. Eben so erhält man diese Säure, wenn liquide chlorichte Säure dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. In beiden Fällen kann die Säure durch Abdunstung concentrirt werden, wobei Chlor weggeht.

Die Salze dieser Säure werden durch Hitze zersetzt, geben viel Sauerstoffgas, und verwandeln sich in Chlormetalle. Mit brennbaren Körpern verbrennen sie oft weniger leicht, als mit Salpeter, weil sie schwerschmelzbar sind.

Die quantitative Zusammensetzung dieser Säure ist noch nicht mit zuverlässiger Genauigkeit bestimmt. Stadion glaubte zu finden, daſs sie aus 1 Volum Chlorgas und 4 Volum Sauerstoffgas bestehe, aber der Versuch, welchen er erwähnt, daſs 100 Th. oxydirt chlorsaures Kali 44 Th. Sauerstoffgas und 56 Th. Chlorkalium geben, stimmt mit einer Zusammensetzung aus 2 Vol. Chlor und 7 Vol. Sauerstoffgas (=1:3,5) überein. Dieser Gegenstand verdient von Neuem mit Genauigkeit untersucht zu werden, indem es auch möglich wäre, daſs sie nur 3 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Chlor enthielte. Nach dem angeführten Versuche von Stadion besteht diese Säure aus 100 Th. Chlor und 138,14 Th. Sauerstoff, oder, in Procent, aus 38,74 Th. Chlor und 61,26 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität beträgt $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalte, oder 8,75.

2. Chlorsäure.

Die Verbindungen dieser Säure mit Salzbasen wurden von Berthollet entdeckt, welcher sie oxydirt salzsaure Salze, *Muriates oxigenés*, nannte, und man hielt sie eine Zeit lang für eine Verbindung des Salzes selbst mit Sauerstoff, ohne dafs man sich von einer besonderen darin enthaltenen Säure eine Vorstellung machte. Gay-Lussac zeigte zuerst, dafs sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche abgeschieden und in wasserhaltigem Zustande erhalten werden kann. Zu einer Auflösung von chlorsaurem Baryt in Wasser (dessen Bereitung ich bei den Barytsalzen anführen werde) mischt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen, bis alle Baryterde ausgefällt ist, wobei man genau darauf achten mufs, keinen Ueberschufs von Schwefelsäure zuzusetzen. Wenn dann eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder von Schwefelsäure, noch Barytwasser getrübt wird, so wird sie bei einer sehr gelinden Wärme abgedampft. Man erhält dann endlich eine Flüssigkeit von der Consistenz eines Oeles, welche geruchlos ist, aber einen sehr scharf sauren Geschmack hat. Sie röthet Lackmuspapier, ohne es zu bleichen, und wird nicht durch den Zutritt der Luft und nur wenig durch das Sonnenlicht verändert. In Destillationsgefäfsen kann sie gröfstentheils überdestillirt werden, wobei sich jedoch ein Theil in Sauerstoffgas und chlorichte Säure verwandelt. Sie löst Zink und Eisen mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Die Angabe, dafs sie Zink ohne Entwickelung von Wasserstoffgas und mit Erzeugung von Chlorwasserstoffsäure auflöse, habe ich wenigstens nicht bestätigt gefunden. Humphry Davy hat zu zeigen gesucht, dafs die auf diese Weise erhaltene Chlorsäure Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthalte, und dafs im Allgemeinen Chlorsäure nicht erhalten werden könne, ohne mit dem sauren Körper, welcher zu ihrer Abscheidung von der Base gebraucht wurde, verbunden zu sein.

Eine andere Art, diese Säure zu bereiten, ist folgende: Man löst chlorsaures Kali bis zur vollkommenen Sättigung

in kochendem Wasser auf, und fügt so lange liquide kieselhaltige Flufssäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht, welches man nicht mit völliger Deutlichkeit sieht, weil der Niederschlag durchsichtig ist. Die kieselhaltige Flufssäure verbindet sich mit dem Kali zu einem schwerlöslichen Salze, und Chlorsäure wird in der Flüssigkeit frei. Man thut am besten, einen Ueberschufs von kieselhaltiger Flufssäure zuzusetzen, und dann zu der filtrirten Flüssigkeit nach und nach kleine Portionen chlorsaures Kali so lange zu mischen, als man sieht, dafs es, statt aufgelöst zu werden, in eine halbdurchsichtige Masse verwandelt wird. Die Flüssigkeit wird dann, vor Sonnenlicht geschützt, in einem flachen Gefäfse bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft verdampft, wodurch sie sich allmählich bis zu einem gewissen Grade concentrirt, welchen sie dann nicht weiter übersteigt. Wird sie in der Wärme, selbst auch nur bei +40°, verdampft, so stöfst die Flüssigkeit einen eigenen, dem der chlorichten Säure sehr ähnlichen Geruch aus, welchen sie auch im concentrirten Zustande hat. Ich will es dahin gestellt sein lassen, ob er der Säure selbst zukommt, oder wirklich eine Folge einer vorhergehenden Zersetzung ist. Wenn man zu viel chlorsaures Kali zur Säure gesetzt hat, so glückt es übrigens, dasselbe durch Alkohol daraus zu fällen, welcher, ohne Aether zu bilden, bei freiwilliger Verdunstung in einer Temperatur von +10° bis 12° weggeht und die Säure ungefärbt zurückläfst, welche nun, zum Beweise, dafs sie unzersetzt ist, mit Kali chlorsaures Kali in den gewöhnlichen Krystallschuppen liefert. Auch in diesem Zustande löst sie Zink mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Lackmuspapier wird davon zuerst geröthet; läfst man es aber dann liegen, so bleicht es sich, indem die Säure während des Concentrirens in der Masse des Papieres sich zu zersetzen anfängt.

Die Chlorsäure wird zersetzt von Chlorwasserstoffsäure, welche sich damit in Chlor verwandelt, von schweflichter Säure, phosphorichter Säure, von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und anderen brennbaren Körpern,

welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Verschiedene Körper, welche im Dunkeln nicht darauf wirken, zersetzen dieselbe im Sonnenlichte.

Die Chlorsäure besteht aus 2 Volum Chlorgas und 5 Vol. Sauerstoffgas, oder aus 1 Vol. des ersteren und aus $2\frac{1}{2}$ des letzteren, und scheint also ihrer Zusammensetzung nach der Unterschwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure proportional zu sein. 100 Th. Chlor nehmen darin 112,956 Th. Sauerstoff auf, und nach Procenten besteht die Säure aus 46,955 Chlor und 53,045 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 10,609.

Die Salze der Chlorsäure entwickeln Sauerstoffgas, wenn sie geglüht werden, und hinterlassen Chlormetalle. Die schmelzbaren unter ihnen, z. B. das Kalisalz, detoniren, mit brennbaren Körpern vermengt, mit äufserster Heftigkeit, und können damit durch einen harten Schlag entzündet werden.

3. Chlorichte Säure.

Diese Säure wurde ungefähr zu gleicher Zeit, im Jahre 1814, von Humphry Davy in London und von Stadion in Wien entdeckt. Sie war indessen schon lange zuvor von Chenevix beobachtet worden, welcher fand, dafs wenn chlorsaures Kali mit Schwefelsäure destillirt wurde, ein gelbes Gas und einige gelbe Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche er aber nicht untersuchen konnte, weil die Operation jedesmal mit einer, den Apparat zertrümmernden Explosion endigte.

Man erhält diese Säure, nach Stadions Vorschrift, auf folgende Art: 1 Theil geschmolzenes chlorsaures Kali wird in grofsen Stücken mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 Th. concentrirter Schwefelsäure (am besten mit $\frac{1}{2}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt) in einer Retorte vermischt, und auf die Weise destillirt, wie ich oben bei der oxydirten Chlorsäure anführte; das sich hierbei entwickelnde gelbe Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Man kann sie auch erhalten,

wenn chlorsaures Kali unter gleichen Vorsichtsmaafsregeln durch Salpetersäure zersetzt wird.

Das chlorichtsaure Gas hat eine tiefer gelbe Farbe, als Chlor. Es hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, von dem des Chlors bestimmt verschiedenen Geruch, und bringt nicht in gleichem Grade, wie Chlor, Symptome von Schnupfen und Catarrh hervor. Sein spec. Gewicht ist 2,7. Im Dunkeln läfst es sich sehr gut aufbewahren; aber dem Tageslichte ausgesetzt, und noch mehr, wenn es unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen wird, verändert es allmählich seinen Umfang, wird blässer an Farbe, und verwandelt sich in ein Gemenge von Sauerstoffgas und Chlorgas, welches das Quecksilber allmählich absorbirt, während sich seine Oberfläche mit einer schmutzigen Haut von Chlorquecksilber und chlorsaurem Quecksilberoxydul bedeckt. Bei einer Temperatur von +95° bis +100° trennen sich die Bestandtheile des Gases in einem Augenblicke mit Feuererscheinung und einer Explosion von einander, welche die Gefäfse zerschlägt. Aus diesem Grunde mufs man mit sehr vieler Vorsicht mit diesem Körper umgehen. Der elektrische Funke bringt dieselbe Wirkung hervor; und diese Zersetzung hat selbst schon bei heftigem Schütteln mit Quecksilber statt gefunden. Auch in Berührung mit Schwefel und Phosphor wird es zu explodiren veranlafst. Diese Erscheinung gehört zu derjenigen Klasse, welche ich schon beim Chlorstickstoff und beim Wasserstoffsuperoxyd erwähnte. Ein in das Gas gebrachtes, getrocknetes Lackmuspapier wird nicht verändert; ein feuchtes wird gebleicht, ohne geröthet zu werden.

Bei einem höheren Drucke kann die chlorichte Säure, nach Faraday's Versuchen, in liquider Form erhalten werden. Man vermischt chlorsaures Kali und Schwefelsäure in einer solchen Vorrichtung, wie sie beym Cyan angeführt ist, und läfst das Salz und die Säure 24 Stunden lang auf einander wirken, worauf man das Gemenge in einem Wasserbade von +38° erwärmt, während das leere Ende des Apparates bis —18° abgekühlt ist; hierbei

destillirt die chlorichte Säure langsam als eine gelbe Flüssigkeit über. Ueberläſst man dann den Apparat sich selbst, und erlangen die beiden Enden eine gleiche Temperatur, so geht die Säure zur Salzmasse zurück, welche durch diese Absorption eine dunklere Farbe annimmt, als die Säure für sich hat.

Das chlorichtsaure Gas wird von Wasser bis zu 7 mal vom Volum des Wassers eingesogen; die Auflösung ist hochgelb, riecht nach chlorichter Säure, und hat einen eigenen scharfen Geschmack, welcher kein saurer ist. Es bleicht das Lackmuspapier. An der Luft stöſst es Dämpfe aus, welche ebenfalls bleichend sind. Wird ein Tropfen wäſsriger chlorichter Säure in eine gröſsere Menge Lackmustinktur getropft, so wird die blaue Farbe zerstört und in eine gelbe umgewandelt. Setzt man mehr Lackmustinktur zu, so wird sie roth, erlangt aber durch Zusatz von Alkali ihre blaue Farbe nicht wieder. Wird wäſsrige chlorichte Säure mit salpetrichter Säure vermischt, so wird das Gemenge unklar, und es bildet sich allmählich ein Niederschlag, der immer mehr zunimmt. Setzt man die wäſsrige Säure der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so verliert sie in wenigen Stunden ihre Farbe, nimmt den Geruch von Chlor an, und giebt auf die Art, wie ich anführte, oxydirte Chlorsäure, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird. Im Tageslichte sind zu dieser Veränderung mehrere Wochen erforderlich, und im Dunkeln erhält sich die Flüssigkeit unverändert.

Versucht man unmittelbar chlorichte Säure mit einer Salzbasis, z. B. mit Kali, zu verbinden, so wird sie, gleich der salpetrichten Säure, zersetzt, und man erhält ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorkalium. Dieser Umstand hat mehrere Chemiker veranlaſst, sie als ein Oxyd zu betrachten, welches sich nicht mit Salzbasen zu verbinden vermag, und diese nennen sie deshalb Chloroxyd; aber wenn sie in *statu nascenti* in Berührung mit einer Salzbasis kommt, so verbindet sie sich damit und bildet chlorichtsaure Salze, welche sich auszeichnen durch einen eigenen, scharfen, dem der Säure deutlich ähnlichen Geschmack

(so wie dieſs mit den schweflichtsauren und phosphorichtsauren Salzen der Fall ist), und durch die Eigenschaft, Farben organischen Ursprungs zu zerstören und zu bleichen, welches mit den Salzen der höheren Chlorsäuren durchaus nicht der Fall ist.

Nach Stadions Versuchen besteht die chlorichte Säure aus 2 Volum Chlor und 3 Volum Sauerstoff, von 5 zu 3 Volum condensirt, oder zu dem Volum des Sauerstoffgases, welches auch mit dem specifischen Gewichte des chlorichtsauren Gases übereinstimmt. Wenn sich das Gas von selbst zersetzt, so dehnt es sich um $\frac{2}{3}$ seines Volums, oder gleich mit dem Volum des Chlors aus, welches es enthält. 100 Th. chlorichte Säure werden von $266\frac{2}{3}$ Wasserstoffgas gerade zu Chlorwasserstoffsäure und Wasser zersetzt.

Nach Davy's und Gay-Lussacs Versuchen besteht dieses Gas aus 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoffgas. Ungeachtet all des Vertrauens, welches die übereinstimmenden Angaben so ausgezeichneter Chemiker verdienen, kann ich doch an diesem Orte die Bemerkung nicht unterdrücken, daſs Stadions Angaben besser mit der Oxydations-Reihe des Chlors übereinstimmen, welche vollkommen analog mit der des Stickstoffs zu sein scheint, weshalb ich einstweilen die Zusammensetzung der chlorichten Säure so aufstelle, wie sie sich aus Stadions Versuchen ergiebt. 100 Th. Chlor nehmen darin 67,773 Th. Sauerstoff auf, und 100 Th. chlorichte Säure bestehen aus 59,605 Th. Chlor und 40,395 Th. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalte, oder 13,465.

4. Chloroxyd.

Das Chloroxyd ist eine eigenthümliche Gasart, welche im Jahre 1811 von Humphry Davy entdeckt wurde. Er nannte es anfangs Euchlorine, aus dem Grunde, weil es eine tiefere Farbe als das Chlorgas hat.

Diese Gasart wird erhalten, wenn chlorsaures Kali in einer Retorte mit einem Gemenge von gleichen Gewichts-

theilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser bis zu ungefähr dem doppelten Volum der Salzmasse übergossen und das Gemenge sehr gelinde im Wasserbade bei einer Temperatur von +25° erwärmt wird. Dabei entwickelt sich ein Gas, das man über Quecksilber auffängt, womit man das Gas umschüttelt, um es von mitfolgendem Chlorgas zu befreien.

Es hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, welcher einigermaſsen dem des Chlors, vermengt mit dem von gebranntem Zucker, gleicht. Sein spec. Gewicht ist 2,417. Es wirkt in trockenem oder wasserfreiem Zustande auf getrocknetes Lackmuspapier, welches davon zuerst geröthet und dann gebleicht wird. Bei einer Temperatur zwischen +34° und +40° trennen sich seine Bestandtheile mit Explosion und Entwickelung von Feuer. Es ist deshalb äuſserst gefährlich, und noch gefährlicher als bei der chlorichten Säure, mit diesem Gas umzugehen. Bei Davy's Versuchen damit, explodirte das Gefäſs durch die Wärme der Hand. Man muſs daher bei allen Versuchen damit durch Glasmasken und Handschuhe geschützt sein. Bei dieser Zersetzung dehnt sich das Gas um $\frac{1}{5}$ seines Volums aus, und besteht dann aus einem Gemenge von 2 Th. Chlorgas und 1 Th. Sauerstoffgas. Im Chloroxydgase sind folglich die Bestandtheile nur mit dem halben Volum des Sauerstoffgases condensirt, so daſs aus 3 Volum $2\frac{1}{2}$ oder aus 6 Volum 5 werden, welches ein ganz ungewöhnliches Condensirungs-Verhältniſs ist. Das Gas verbrennt genau sein doppeltes Volum Wasserstoffgas und giebt dabei Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Mit Chlorwasserstoffsaurem Gas wird es bei einer höheren Temperatur Chlorgas und Wasser bilden. In Berührung mit Phosphor explodirt es unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorphosphor. Andere Körper wirken nicht eher darauf, als bis die Temperatur so hoch wird, daſs es sich von selbst zersetzt. Wasser nimmt 8 bis 10 mal sein Volum davon auf, das Wasser wird davon gelb, und bekommt einen scharfen, fast säuerlichen Geschmack.

Es besteht, wie angeführt wurde, aus 2 Volum Chlor und 1 Volum Sauerstoff, und dem Gewichte nach aus

100 Th. Chlor und 22,591 Th. Sauerstoff, oder, in Procent, aus 81,573 Th. Chlor und 18,427 Th. Sauerstoff.

Die Oxydationsstufen des Chlors verhalten sich folglich auf eine solche Weise zu einander, dafs 2 Volum Chlorgas verbunden sind mit den ungeraden Zahlen 1, 3, 5 und 7 Volum Sauerstoffgas.

V. Säuren des Jods.

1. Jodsäure.

Davy hat die Entdeckung gemacht, dafs wenn man Chloroxyd in Gasgestalt durch Chlorcalcium und dann in ein Glasgefäfs leitet, worin eine Portion Jod befindlich ist, das Gas verschluckt und eine tropfbarflüssige pomeranzengelbe Verbindung erzeugt wird. Auf 4 Theile Jod geht, nach Davy's Angabe, so viel Chloroxyd auf, als man aus 10 Theilen chlorsaurem Kali erhält, welche mit 40 Theilen Chlorwasserstoffsäure, von 1,005 specifischem Gewicht, übergossen werden.

Die erhaltene Flüssigkeit wird gelinde erhitzt, wobei Chlor entweicht und eine weifse, halbdurchsichtige Masse zurückbleibt, die ohne Geruch, aber von einem scharfen, zusammenziehenden, sauren Geschmacke ist. Diefs ist die Jodsäure. Sie ist bedeutend schwerer, als das Wasser, und sinkt schnell zu Boden. Wird sie ungefähr bis zum Siedepunkte des Baumöls erhitzt, so kommt sie zum Schmelzen, wobei sie verflüchtigt und auf einmal zersetzt wird, indem sich Jodgas und Sauerstoffgas entwickeln. Es entsteht dabei keine Explosion und die Temperatur scheint bei dieser Zersetzung nicht erhöht zu werden.

Die Jodsäure ist im Wasser leicht löslich, zerfliefst sogar in feuchter Luft, bleibt dagegen bei trockener Witterung unverändert. Ihre Auflösung röthet erst und bleicht dann das Lackmuspapier, und im Allgemeinen verwandelt sie die meisten Pflanzenfarben in ein blasses Gelb. Sie oxydirt alle Metalle, mit welchen sie versucht worden ist, selbst Gold und Platin. Ihre Lösung kann durch

Abdunsten concentrirt werden; sie verdickt sich dabei erst wie ein Syrup, dann wie ein Mus, und endlich, wenn die Temperatur nicht zu hoch getrieben wird, kann das Wasser ganz ausgetrieben werden, und die trockene Säure bleibt von derselben Beschaffenheit zurück, wie sie vor der Auflösung war.

Wenn man sie in trockener Gestalt mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel, Harz, Zucker u. dergl., mengt und erhitzt, so detonirt sie.

Diese Säure hat eine ganz ausgezeichnete Neigung, sich mit allen anderen Säuren zu verbinden, welche sie nicht reduciren können, so daſs man sie dadurch nicht rein erhalten kann, wenn man ihre Salze mit Säuren, z. B. jodsaure Baryterde mit Schwefelsäure, oder jodsaure Kalkerde mit Kleesäure, zerlegt.

Diese Doppelsäuren bilden sich, der Anwesenheit des Wassers ungeachtet, und werden durch dieses nicht zerlegt.

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure, so fällt ein weiſser Körper zu Boden, der aus Schwefelsäure und Jodsäure besteht. Wird die Flüssigkeit hierauf erhitzt, so schmilzt die Verbindung und krystallisirt nachher beim Erkalten in blaſsgelben Krystallen. Nimmt man diese Krystalle heraus und erhitzt sie für sich allein, so schmelzen sie sehr leicht und sublimiren, ohne zerlegt zu werden, ungeachtet dazu eben so viel Hitze erfordert wird, als zur Zersetzung der Jodsäure selbst. Wenn man sie indessen einer allzu strengen Hitze aussetzt, so erleiden sie eine theilweise Zersetzung, und entwickeln ein Gemisch von Jodgas und Sauerstoffgas; wasserhaltige Schwefelsäure aber bleibt zurück.

Mit Salpetersäure, die in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure gegossen wird, vereiniget sich die letztere und schieſst beim Erkalten in farbenlosen rhomboëdrischen Tafeln an. Diese Doppelsäure enthält Wasser; wenn daher die Krystalle erhitzt werden, sublimiren sie sich nur zum Theil, der Rückstand wird zerlegt und giebt Jod, Sauerstoff und wasserhaltige Salpetersäure.

Mit

Mit der Phosphorsäure giebt sie eine feste, gelbe, krystallinische, wasserhaltige Verbindung, welche unverändert sublimirt werden kann. Von der flüssigen phosphorichten Säure wird die Jodsäure aufgelöst; beim Erwärmen der Auflösung schlägt sich aber Jod nieder, und es wird eine Verbindung von Jodsäure und Phosphorsäure gebildet.

Mit Borsäure giebt sie eine leichtlösliche Verbindung, die nicht krystallisirbar ist, nach der Abdunstung zur Trockenheit eine weiſse Farbe hat, und zu ihrer Zersetzung eine höhere Temperatur, als die Jodsäure allein, erfordert.

Wenn die Jodsäure in Pflanzensäuren aufgelöst wird, fangen diese nach einer Weile an durch sie zerlegt zu werden, indem kohlensaures Gas mit Brausen entweicht und Jod gefällt wird.

Jod kann sich auf gleiche Weise wie Chlor durch Einwirkung von Alkalien und Salzbasen oxydiren. $\frac{5}{6}$ der Salzbasis werden zu Jodmetall reducirt und $\frac{1}{6}$ in jodsaures Salz verwandelt. Läſst man Jod so viel Chlorgas als es vermag absorbiren, und sättigt man dann diese Verbindung mit einer Salzbasis, z. B. mit Kali, so erhält man die ganze Menge Jod in Säure verwandelt, während das Chlor das Kali zu Chlorkalium reducirt.

Die Jodsäure besteht aus 2 Volum Jodgas und 5 Volum Sauerstoffgas, oder dem Gewichte nach aus 100 Th. Jod auf 32 Th. Sauerstoff. In hundert Theilen besteht sie aus 75,76 Th. Jod und 24,24 Th. Sauerstoff; und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 4,85. Ihre Salze liefern beim Glühen Sauerstoffgas und verwandeln sich in Jodmetalle.

2. Jodichte Säure.

Diese noch nicht hinlänglich untersuchte Verbindung wurde 1824 von Sementini entdeckt.

Man erhält dieselbe, nach seiner Vorschrift, wenn Jod mit chlorsaurem Kali in einem solchen Verhältnisse

zusammengerieben wird, daſs die Masse, nachdem sie gut gemischt ist, gleichförmig gelb aussieht. Das Gemenge wird in eine kleine, mit einer tubulirten Vorlage versehenen Retorte gebracht, und dann über einer Spirituslampe erhitzt. Zuerst zeigen sich Dämpfe von Jod, welche indeſs bald verschwinden, und hierauf steigen dicke Dämpfe der Säure auf und condensiren sich im Retortenhalse zu einer gelben Flüssigkeit, welche langsam in die Vorlage herunterflieſst. Wenn nichts mehr Flüssiges übergeht, wird die Lampe weggenommen. Das Destillat ist wasserfreie jodichte Säure.

Die jodichte Säure hat eine gelbe Farbe, einen sauren zusammenziehenden Geschmack, der noch lange nachher ein Brennen auf der Zunge verursacht, und einen eigenen erstickenden Geruch, welcher an den der chlorichten Säure erinnert. Sie ist schwerflieſsend, von ölartiger Consistenz, und sinkt im Wasser unter. Sie verdampft leicht an der Luft und bei $+50^{\circ}$ verfliegt sie in groſser Menge. Sie ist sowohl in Wasser als Alkohol auflöslich, welche sich davon gelb färben. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Schwefel oxydirt sich auf ihre Kosten und entwickelt Jod, wobei sich die Masse gelinde erwärmt. Kohle wirkt nicht darauf. Phosphor und Kalium entzünden sich in Berührung damit und brennen mit Lebhaftigkeit. Schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas oxydiren sich auf Kosten derselben.

Die jodichte Säure wird nicht erhalten, wenn Jodgas bei höherer Temperatur mit Sauerstoffgas vermischt wird. Die jodichte Säure löst Jod auf, und bildet dann wahrscheinlich einen noch niedrigeren Oxydationsgrad, von dunklerer Farbe und jodähnlichem Geruche, und kann unverändert überdestillirt werden. Die jodichte Säure enthält, nach Sementini, $\frac{4}{5}$ ihres Gewichts Jod, und scheint demnach zusammengesetzt zu sein aus 2 Volum Jod und 3 Volum Sauerstoffgas. Ihr Verhalten zu Salzbasen ist noch gar nicht untersucht.

VI. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.

1. Kohlensäure.

Die Kohlensäure entsteht, wenn Kohle bei vollem Zutritte von Sauerstoffgas verbrennt, wobei das Volumen des letztern durch die Verbindung mit der Kohle nicht verändert wird, sondern 100 Maafstheile Sauerstoffgas genau 100 Maafstheile kohlensaures Gas hervorbringen. Das Verbrennen von Holzkohle ist indessen nicht die beste Art, diese Säure zu gewinnen; denn man kann den Kohlen in verschlossenen Gefäſsen selten einen so hinreichenden Zutritt von Sauerstoffgas verschaffen, daſs sie wirklich in Kohlensäure verwandelt würden. Vielmehr entsteht gewöhnlich, sobald die Kohle in volle Glut kommt, ein gasförmiges Kohlenoxyd, welches keine von den Eigenschaften der Kohlensäure besitzt. Dagegen kommt sie in der Natur reichlich verbreitet vor, und macht, in Verbindung mit Kalkerde, einen Hauptbestandtheil der Kreide, des Marmors, Kalksteins, der Muschelschaalen u. s. w. aus, aus welchen wir sie, mit Hülfe stärkerer Säuren, erhalten, welche sich mit der Kalkerde verbinden und die Kohlensäure austreiben.

Sie kann für sich selbst, bei gewöhnlichen Graden von Kälte und Druck, nicht in fester und flüssiger Gestalt dargestellt werden, sondern erhält sich immer in Gasform; und da sie auch durch das Athmen der Thiere und bei den meisten Verbrennungen gebildet wird, so macht die gasförmige Kohlensäure auch einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, wie schon oben gezeigt worden ist.

Bei einem Drucke von 40 Atmosphären und bei 0° Temperatur kann sie, nach Faraday's Versuchen, zu einem farblosen, äuſserst leichtflieſsenden Liquidum condensirt werden. Bei 0° destillirt dasselbe mit der gröſsten Leichtigkeit über, wenn das andere Ende des Gefäſses —18° hat. Um liquide Kohlensäure zu erhalten, muſs man sich sehr starker Röhren bedienen, welche so gebogen werden, daſs man zuerst kohlensaures Ammoniak und

dann concentrirte Schwefelsäure so einbringen kann, daſs sie anfangs nicht mit einander in Berührung kommen. Hierauf wird das noch offene Ende der Röhre zugeschmolzen, und nachdem es erkaltet ist, dreht man die Röhre so, daſs die Säure auf das Salz hinunterflieſst. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, so wird das zuletzt geschmolzene Ende künstlich abgekühlt, und die Kohlensäure destillirt nun in dasselbe über. Sie gehört zu den am schwersten coërcibeln Gasen, erfordert die gröſste Vorsicht, und zertrümmert meistentheils die Röhren. Versucht man eine Röhre, worin sie condensirt ist, abzubrechen, so zerspringt jene mit Explosion in tausend Stücke.

Das kohlensaure Gas ist beträchtlich schwerer, als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner und Dulongs Wägung 1,524, nach de Saussure's 1,5269, und nach Biots 1,51961. Seine absolute Strahlenberechnung ist =0,000899573, und die relative =1,00476. Die specifische Wärme desselben beträgt 1,2583; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen: 0,828, und mit gleichem Gewichte Wasser 0,221. Weil es schwerer als die Luft ist, kann man kohlensaures Gas aus einem Gefäſse mit weiter Oeffnung in ein anderes füllen. Sperrt man ein kleines Thier, z. B. eine Maus in ein gläsernes Gefäſs, und gieſst aus einem andern Gefäſs kohlensaures Gas hinein, so erstickt das Thier von dem herabflieſsenden Gase und stirbt unter Zuckungen; oder wenn man es über ein brennendes Licht gieſst, so verlöscht dieses, so daſs der Docht völlig zu glühen aufhört. — Man darf sich indessen nicht vorstellen, daſs das kohlensaure Gas bei diesen Versuchen wie Wasser in Oel fällt; vielmehr vermengt es sich sehr schnell mit der Luft, so daſs der Versuch gänzlich miſslingt, wenn man es aus einer Flasche oder Bouteille herrausgieſst.

Das kohlensaure Gas hat einen unbestimmt sauren Geruch, gerade wie gährendes Bier, aus welchem es sich in groſser Menge entwickelt, einen sauren und etwas zusammenziehenden Geschmack, und röthet die blaue Farbe des Lackmus; doch verschwindet diese Röthe wieder, so

wie das Gas verfliegt. Es verlöscht, wie gesagt, das Feuer, und erstickt die Thiere. Es findet sich an manchen Orten in unterirdischen Höhlen, und dringt bisweilen in Grubenbauen hervor, wo es die Arbeiter tödtet und ihre Lichter auslöscht. Dessen ungeachtet kann die atmosphärische Luft bis auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens kohlensaures Gas enthalten, ohne schädlich zu werden, und man hat eine solche Luft hier und da sogar in der Lungensucht für nützlich gehalten.

In der Glühhitze wird das kohlensaure Gas von brennbaren Körpern in Kohlenoxydgas verwandelt. Leitet man elektrische Funken durch das kohlensaure Gas, so wird dessen Volumen vergröſsert, und das Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt; doch geht dieſs nur bis zu einer gewissen Stufe. Läſst man nun die unzerlegt gebliebene Kohlensäure von Kalkwasser einsaugen, und leitet sodann einen elektrischen Funken durch den Rückstand, so verbrennt dieser mit Explosion, und es wird von neuem Kohlensäure gebildet. Leitet man Dämpfe von Phosphor durch glühenden kohlensauren Kalk, so wird die Kohlensäure zersetzt; der Phosphor verbindet sich mit ihrem Sauerstoffe zu Phosphorsäure, und die Kohle wird reducirt und bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, sobald der phosphorsaure Kalk aufgelöst wird.

Wegen ihrer Flüchtigkeit und schwächeren Verwandtschaftsgrade wird die Kohlensäure von den meisten anderen Säuren ausgetrieben. Sie entweicht dabei in Gasgestalt, und wenn sie aus einer Flüssigkeit ausgetrieben wird, so entsteht durch die vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen und auf der Oberfläche zerspringen, ein brausender Laut. Geschieht die Entwickelung des kohlensauren Gases langsam und an freier Luft, so verdunstet es ohne Brausen auf der Oberfläche. Das stärkste Brausen geht übrigens immer von den Wänden des Gefäſses, oder von festen, besonders fein zertheilten und eckigen Körpern aus, die sich in der Flüssigkeit befinden, und überhaupt wird es durch Umrühren und Schütteln vermehrt, und es findet in diesem Falle ganz dasselbe

statt, was ich zuvor beim Kochen über das leichtere Entweichen des Wassergases, in Berührung mit fremden und vorzüglich mit pulverförmigen Körpern, anführte.

Das kohlensaure Gas wird vom Wasser bis zu 1,06 vom Volumen des letztern aufgenommen, allein dasselbe Volumen kann bei niedrigerer Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit größsere Menge Kohlensäure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2 und 3fachen Volumen an kohlensaurem Gase verbinden, wenn es bei +16° und 25 Zoll Barometerhöhe gemessen ist.

Das Wasser läſst sich mit kohlensaurem Gase, in einem von J. G. Gahn erfundenen Apparat, auf folgende Weise verbinden. Auf eine Flasche mit zwei Oeffnungen (Fig. 2. Taf. III.), wovon die eine ab etwas weit sein muſs, wird ein Trichter (Fig. 3.) hineingesteckt, und mittelst eines Kautschuckbeutels daran befestiget, welcher unten abgeschnitten und luftdicht an den Hals der Flasche angebunden, oben aber mit seiner kleineren, flaschenähnlichen Oeffnung in einer schmalen Verengerung unterhalb des Trichters festgeknüpft wird. In die andere Oeffnung wird ein guter Kork eingesetzt, in welchen man vorher ein gekrümmtes Glasrohr (Fig. 2. d) eingepaſst hat. Diese Röhre wird mit zwei oder mehreren anderen zusammengefügt, und zwar mittelst kleiner Kautschuckbeutel, die an beiden Enden offen sind, und worin die Röhren eingeschoben und luftdicht festgebunden werden. In den Trichter wird ein haltbares hölzernes Stäbchen hineingesteckt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Dieser Apparat dient zur Entwickelung der Säure.

Mit dem Wasser wird sie in einem kupfernen Kessel (Fig. 6.) verbunden, welcher inwendig gut verzinnt sein muſs. Im Boden dieses Kessels ist ein Loch, in welches eine Kupfertute, d, von 6 bis 8 Linien Durchmesser und 2 Zoll Länge, eingelöthet wird. In diese Tute wird ein guter Kork eingepaſst, der erst in geschmolzenes Wachs eingetaucht und dann mit einem Schlägel hineingetrieben

wird. In den Kork macht man vorher ein Loch, durch welches man den Schaft einer eisernen Gabel (Fig. 4. c) durchsteckt, der mit etwas Talg eingeschmiert werden und streng hineingehen muſs, so daſs er vollkommen wasserdicht schlieſst. Auf die Zinken der Gabel ab, die sich im Kessel befinden, wird eine Schwinge (Fig. 5.) von verzinntem Kupferblech aufgesetzt. Bei d Fig. 4. wird eine kleine Metallscheibe angesteckt, die unten auſserhalb des Kessels zu stehen kommt und durch eine kleine Schraubenmutter fest gehalten wird. Dieſs alles wird wie in Fig. 8. zusammengesetzt.

Der Kessel wird auf ein hölzernes Gestelle (Fig. 7. dddd) gesetzt, auf welchem man mit Hülfe einer Schnur, die um ein groſses Rad (ccc) geführt wird, die kleine Scheibe f, unter dem Boden des Kessels so in Bewegung setzen kann, daſs die Schwinge (Fig. 5.) im Kessel mit Heftigkeit umgedreht wird. Bei aa sind Bänder angebracht, damit der Apparat, wenn er nicht gebraucht wird, zusammengelegt werden kann und weniger Platz einnimmt. Bei b ist eine Schraube, mittelst deren man das groſse Rad dem Kessel nähern oder es von ihm entfernen, und dadurch die Schnur anspannen oder schlaffer machen kann. Fig. 9. stellt eine Glocke von verzinntem Kupferblech *) vor, die gleiche Höhe mit dem Kessel, aber einen etwas geringeren Durchmesser hat, damit man sie leer in denselben hineinlassen kann. Ihr Boden ist in ab, und bei de ist sie offen. Sie muſs so eingepaſst werden, daſs beim Einsetzen derselben in den Kessel ihr Boden ab ein oder ein Paar Linien unter die Oberfläche des Wassers zu stehen kommt. Der obere Kranz der Glocke, adcb, dient theils zur Unterstützung des gebogenen Rohres cb, durch welches das Gas unter die Glocke geleitet werden soll, und welches sonst leicht abgebrochen werden könnte, und auch um zu verhindern, daſs das Wasser, indem die

*) Sie kann auch aus verzinntem Eisenblech bestehen; doch erhält man dann niemals ein vollkommen eisenfreies kohlensaures Wasser.

Glocke beim Umschwingen des Wassers tiefer in dasselbe hineinreicht, nicht über den Boden der Glocke fließe, und, durch Berührung einer großen Wasserfläche mit der Luft, wieder einen Theil seines aufgenommenen kohlensauren Gases verliere.

Soll nun Wasser mit kohlensaurem Gase verbunden werden, so gießt man so viel, mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts zerstoßenen Eises gemengtes Wasser in den Kessel, bis es nahe am Rande desselben steht. Hierauf wird die Glocke so in den Kessel eingesenkt, daß sie völlig vom Wasser angefüllt wird. Die Gasentwickelungsflasche Fig. 2. füllt man zum vierten Theil mit grob gestoßener Kreide oder fein gepulvertem Marmor, und gießt durch den Trichter Schwefelsäure darauf, welche vorher mit 6 bis 8 mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu Gyps und treibt die Kohlensäure aus, welche mit Brausen in Gasgestalt fortgeht. Das Gas, welches zuerst entwickelt wird, führt die atmosphärische Luft der Flasche mit sich und wird nicht aufgefangen; dann aber wird das freie Ende des Ableitungsrohres, Fig. 2. e, mittelst eines Korks in der Oeffnung des Rohres cb an der Glocke Fig. 9. auf dieselbe Weise, wie an der Flasche, befestiget. Die Schwefelsäure wird dann in kleinen Portionen durch den Trichter zugesetzt (aus welchem kein Gas entweichen kann, weil seine untere Oeffnung am Boden der Flasche durch die flüssige Masse bedeckt ist) und dabei das Gemenge mit Hülfe des Holzstäbchens und des beweglichen Trichters fleißig umgerührt, damit die Säure gleichförmig auf den kohlensauren Kalk wirken kann. Es ist gut, das kohlensaure Gas durch eine besondere mit Wasser gefüllte Mittelflasche streichen zu lassen, worin das Wasser die Theile von Schwefelsäure und Gips zurückbehält, welche beim Aufbrausen mit dem kohlensauren Gase mechanisch aus der Entwickelungsflasche mit fortgerissen werden, und worauf also das Gas reiner in die Glocke gelangt. In dem Maaße, wie das Gas sich entwickelt, steigt die Glocke in die Höhe, und sobald sie sich so weit erhoben hat, daß

ihr unterer Rand nur etwa ½ Zoll noch unter Wasser steht, fängt man an, das Rad zu drehen, wodurch die Schwinge im Kessel in Bewegung gesetzt und das Wasser so umgerührt wird, daſs es der Berührung des Gases stets eine neue Oberfläche darbietet. Das Eis kühlt dasselbe bis 0°, oder einige Grad drüber, ab, vermindert dadurch das Volumen des im Wasser aufgenommenen Gases und bewirkt daher, daſs das Wasser eine gröſsere Menge Kohlensäure aufnehmen kann. Während des Umdrehens sinkt die Glocke, theils durch die Absorption des Gases, theils durch die Centralbewegung des Wassers, wodurch dieses nach dem oberen Rande des Kessels getrieben wird, daher dieser auch, wie Fig. 6. zeigt, eingebogen sein muſs, um dem Ueberlaufen des Wassers vorzubeugen.

Ein Handgriff mit einer Schnur, welche an der Glocke Fig. 8. befestiget ist, dient dazu, theils die Glocke zurückzuhalten und dadurch das Uebertreten des Wassers über die Seitenwände während des Drehens zu verhindern, theils die Glocke bei ihrem Aufsteigen während der Gasentwikkelung aufrecht zu erhalten, zu welchem Behufe die Handhabe am anderen Ende auch mit einem kleinen Gewichte versehen wird. Sinkt die Glocke nicht mehr, so hört man auf zu drehen und läſst die uneingesaugt zurückgebliebene Luft heraus, die aus kohlensaurem Gase und atmosphärischer Luft, welche aus dem Wasser und Apparate herrührt, besteht.

Hierauf wird mehr Gas durch Schwefelsäure entwikkelt, die Glocke von neuem emporgetrieben und das Wasser in Bewegung gesetzt, und dieſs alles 4 bis 5 Male wiederholt, jedesmal aber die nicht eingesogene Luft sorgfältig herausgelassen. Wenn endlich nach langem Drehen die Glocke nicht mehr sinken will und noch zur Hälfte oder ⅔ mit Gas gefüllt ist, so ist das Wasser gesättiget und enthält, wenn alle Fugen luftdicht verschlossen waren, und der Versuch mit gehöriger Umsicht bewerkstelliget wurde, ein gleiches Volumen Gas, sowohl beim Frostpunkte, als bei dem Wärmegrade gemessen, welchen das Wasser angenommen hat. Das Wasser wird nun auf kalte

Flaschen gefüllt, die, wenn man das Wasser mit seinem vollen Gasgehalte haben will, vorher mit kohlensaurem Gase gefüllt werden müssen, weil sonst beim Abfüllen ein Theil davon verdunstet. Diefs ist indessen so unbedeutend, dafs man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht, wenn die Bereitung im Grofsen geschieht. Beim Abzapfen des Wassers aus dem Apparate auf Bouteillen mufs man sich eines etwas weiten Hahnes bedienen, damit das Wasser schnell auslaufe, und er mufs zugleich so verlängert sein, dafs er bis auf den Boden der Bouteillen reiche, weil man dadurch dem durch die heftige Bewegung des Wassers entstehenden Verluste an Gas zuvorkommen kann, welcher nothwendig eintrifft, wenn man das Wasser entweder längs der inneren Seite der Bouteillen rinnen oder in einem Strahle mitten auf den Boden derselben stürzen läfst. — Uebrigens verweise ich hierbei auf die, über die Mischung der Gase mit Wasser S. 441. ff. vorgetragenen Lehrsätze, aus welchen man die Nothwendigkeit ersehen wird, dafs das kohlensaure Gas, hauptsächlich bei den letzten Umdrehungen, vollkommen rein sein mufs.

Das mit kohlensaurem Gase gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier, fällt das Kalkwasser, und giebt alle seine Kohlensäure beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder von sich. Sein specifisches Gewicht ist 1,0015. Man nennt es gewöhnlich kohlensaures Wasser. Ein solches bei 0° bereitetes Wasser, welches in einer gut verkorkten Flasche bis zu +10° erwärmt wird, giebt beim Oeffnen des Korkes einen Theil seiner Kohlensäure mit Aufbrausen von sich. Läfst man es gefrieren, so wird die Kohlensäure in dem nicht gefrorenen Theile condensirt; bis endlich auch dieser gefriert, wo sie dann in Gasgestalt entweicht und das Gefäfs zersprengt. Ein schwach kohlensaures Wasser kann gefrieren und sein kohlensaures Gas behalten, wenn das Gefäfs aushält. Verschiedene Metalle, besonders das Eisen, werden im kohlensauren Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, in geringer Menge aufgelöst.

In mehreren Ländern Europens, vorzüglich in Deutschland, kommen natürliche kohlensaure Wasser vor, die mit kohlensaurem Alkali, kohlensauren Erden, kohlensaurem Eisen oder Mangan, und mit mehreren anderen fremdartigen Salzen vermischt sind. Solche Quellwasser findet man zu Pyrmont, Fachingen, Selters u. a. Wenn man zu dem künstlich bereiteten kohlensauren Wasser die Salze, die in jenen natürlichen enthalten sind, in gleichen Verhältnissen zusetzt, so erhält man künstliche Mineralwasser, die an Güte und Heilkraft den natürlichen vollkommen gleich kommen.

Geistige Getränke, die beim Ausgiefsen schäumen, enthalten Kohlensäure, welche mit langsamem Aufbrausen entweicht. Von dieser Art sind Bouteillenbier, Ale, der Champagnerwein u. m. a. In diesen ist die Kohlensäure durch Gährung gebildet worden und wird durch die verkorkte Flasche in der Flüssigkeit zurückgehalten. Diese Getränke brausen und schäumen noch stärker, wenn man sie mit Zucker mengt, und diefs rührt theils von der Luft her, welche in den Zwischenräumen des Zuckers enthalten ist, und worin die Kohlensäure abdunstet, theils von der Neigung des Gases, auf der Oberfläche eingelegter fester Körper ihre Gasgestalt wieder anzunehmen.

Das Aufbrausen, welches durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird, wurde von den Alten Effervescentia genannt, und unter die wichtigsten Erscheinungen gerechnet. Black zeigte, dafs es von der Entwickelung einer Luftart herrühre, welche er fixe Luft nannte, weil er fand, dafs sie in verschiedenen Körpern in fester Gestalt vorhanden sei. Bergman bewies, dafs diese Luft eine gasförmige Säure sei, und gab ihr den Namen Luftsäure. Er erfand die Art und Weise, sie mit dem Wasser zu verbinden, und bestimmte gröfstentheils ihr Verhalten zu den Alkalien, Erden und Metallen.

Die Kohlensäure besteht, nach Saussure's Versuchen, aus 27,36 Theilen Kohlenstoff und 72,64 Theilen Sauerstoff. Man kann ihre Zusammensetzung auch nach dem specifischen Gewichte des kohlensauren Gases berechnen.

Da man nämlich weiſs, daſs der Sauerstoff bei seiner Umwandlung in kohlensaures Gas sein Volum nicht verändert, so folgt daraus, daſs Alles, was das kohlensaure Gas mehr als ein gleiches Volum Sauerstoffgas wiegt, Kohlenstoff ist. Hiernach fällt der Sauerstoffgehalt auf 72,62 aus, oder 100 Th. Kohlenstoff nehmen 265,23 Th. Sauerstoff auf.

Ihre Sättigungscapacität beträgt 36,31, d. h. die Säure enthält zweimal so viel Sauerstoff, als die Basis, durch welche sie neutralisirt wird.

2. Oxalsäure. Kleesäure.

Diese Säure wurde von Scheele entdeckt. Sie wird theils von der Natur in manchen Pflanzen gebildet, theils kann sie durch Kunst hervorgebracht werden, wenn man thierische oder vegetabilische Stoffe mit verdünnter Salpetersäure kocht. In der Natur kommt sie theils frei vor, wie in den Haaren der Kichererbse *(Cicer arietinum)*, aus welchen sie nach und nach heraus sickert, wenn die Spitzen derselben abgeschnitten worden sind; theils findet sie sich mit Kali zu einem sauren Salze verbunden, wie im Sauerklee *(Oxalis Acetosella)*. Dieses Salz schieſst nach und nach aus dem Safte des Sauerklees bei gehöriger Abdunstung an, und wird Sauerkleesalz, *Sal Acetosellae*, genannt. Die Säure wird auf die Weise daraus geschieden, daſs man das Salz in warmem Wasser auflöst und mit einer Lauge von kohlensaurem Kali so lange mischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, d. h. bis daſs die freie Säure des Salzes genau gesättiget ist. Man mengt sie dann mit einer Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) in Wasser so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Essigsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Kleesalzes, die Oxalsäure hingegen bildet mit dem Bleioxyde ein weiſses, im Wasser unlösliches Salz, welches niederfällt. Das Gemenge wird dann filtrirt und das ungelöste Bleisalz auf dem Filtrirpapiere mit warmem Wasser gut abgespült, und darauf auf Löschpapier ge-

trocknet. 100 Theile trockenes oxalsaures Blei werden hierauf mit 33 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die vorher mit 10 mal so viel Wasser verdünnt worden sind, übergossen, und damit 24 Stunden, unter fleiſsigem Umrühren, digerirt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichem schwefelsauren Bleie, die Oxalsäure aber wird im Wasser aufgelöst, aus welchem man sie nachher durch Abdunsten anschieſsen lassen kann. Sobald ein Theil der Säure krystallisirt ist, läſst man die rückständige Lösung zur ferneren Krystallisation abdampfen, und fährt damit fort, so lange noch etwas anschieſsen will. Auf diese Weise erhält man die Säure vollkommen rein. Doch muſs man sie immer auf Schwefelsäure prüfen, womit sie leicht verunreiniget sein kann, wenn bei Zerlegung des Bleisalzes das Verhältniſs der Schwefelsäure nicht ganz genau beobachtet worden ist. Man tropft in eine kleine Parthie Oxalsäure einen Tropfen salzsauren Baryt; macht derselbe gar keinen Niederschlag, oder wird dieser durch Salpetersäure wieder aufgelöst; so war die Säure frei von Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle muſs sie mit etwas mehr oxalsaurem Bleie digerirt werden.

Am gewöhnlichsten bereitet man die Oxalsäure aus Zucker, welcher durch Salpetersäure zerlegt wird. Man löst 4 Theile Zucker in 24 Theilen Salpetersäure von 1,120 specifischem Gewicht auf, erhitzt die Lösung in einer Retorte, bis die Salpetersäure sich zu zerlegen anfängt, und erhält sie in dieser Temperatur, so lange noch Gas entwickelt wird. Der Zucker verliert dabei einen Antheil Kohlenstoff, der von der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wird, die mit dem, aus der Salpetersäure zugleich entwickelten Stickstoffoxydgas entweicht. Die übrigen Bestandtheile des Zuckers werden auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und bilden ein Gemisch von zwei Pflanzensäuren, der Apfelsäure und Oxalsäure, das von der Flüssigkeit aufgelöst erhalten wird. Sobald das Gemenge in der Retorte kein Gas mehr entwickelt, nimmt man es vom Feuer und läſst es erkalten, wobei die Oxal-

säure allmählich krystallisirt, die Apfelsäure aber in der Lösung zurückbleibt. Wenn die Krystalle herausgenommen sind, läſst man die Lösung von neuem zur Krystallisation abdampfen, so lange noch etwas daraus anschieſst. Die dicke Mutterlauge, welche zuletzt zurückbleibt, hält man allgemein für Apfelsäure, die jedoch von vieler Salpetersäure und etwas weniger Oxalsäure verunreiniget ist. Setzt man derselben noch 6 Loth Salpetersäure zu, so kann noch ein groſser Theil der Apfelsäure durch nochmalige Digestion in Oxalsäure verwandelt werden. Die krystallisirte Säure ist jedoch nicht rein, sondern von der Mutterlauge bisweilen gelb gefärbt und enthält Salpetersäure; man läſst sie daher auf einer lauwarmen Stelle fatisciren, wobei der gröſste Theil Salpetersäure mit dem Krystallwasser entweicht. Dann löst man sie auf's Neue in Wasser auf und läſst sie krystallisiren. Dieſs muſs noch ein oder ein Paar Male wiederholt werden, wenn man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein will. Geschieht dieſs nicht, so wird der Kork des Gefäſses, worin man die Säure aufbewahrt, nach und nach angegriffen und wird gelb, wie von der Salpetersäure. Vier Loth Zucker geben ungefähr $\frac{3}{4}$ Loth Oxalsäure. Holz, Leim, Seide, Haare und mehrere andere Pflanzen- und Thierstoffe geben noch mehr, aber unreinere Säure.

Die Krystalle der Oxalsäure verlieren in trockener Luft ihr Krystallwasser, zerfallen zu Mehl und wiegen nachher 0,23 weniger, als vorher. Die fatiscirte Säure enthält jedoch noch viel Wasser, und wenn sie mit ihrem 5fachen Gewichte fein geriebenen, frisch geglühten Bleioxyds gemengt und mit Wasser angerührt wird, so verbindet sich die Säure mit dem Bleioxyd und läſst ihr Wasser fahren, welches beim Eintrocknen der Masse verfliegt.

Man findet auf diese Weise, daſs von 100 Theilen dazu angewandter Oxalsäure nicht ganz 58 Theile mit dem Bleioxyde sich verbinden, so daſs etwas über 42 Theile derselben Wasser gewesen sind. Davon waren $\frac{2}{3}$ oder 28 Theile Krystallwasser und konnten ohne Zutritt eines

fremden Oxyds davon entfernt werden; die übrigen 14 Theile hingegen ließen sich nicht davon trennen, ohne sie mit einem anderen oxydirten Körper auszuwechseln, zu welchem die Säure eine stärkere Verwandtschaft hatte.

Wir kennen deshalb eben so wenig eine wasserfreie Oxalsäure, wie eine wasserfreie Chlorsäure oder Salpetersäure, und die fatiscirte Säure ist eine wasserhaltige Oxalsäure, welche 20 Procent Wasser enthält. Sie hat einen scharf sauren Geschmack und greift die Zähne an; 1 Gran davon in ½ Quart Wasser aufgelöst, röthet die Lackmustinktur bedeutend. Für sich selbst ist die Oxalsäure nicht flüchtig; wenn man sie aber in offenen Gefäßen stark erhitzt, so bedeckt sich ihre äußerste Oberfläche mit einer dünnen Lage von feinen Krystallen, die aus sublimirter Oxalsäure, wahrscheinlich ohne Krystallwasser, bestehen. Durch Destillation wird sie zerlegt und giebt ein saures Wasser, welches nicht krystallisirt, aber kein Oel, und ein kleiner Theil davon sublimirt unverändert. 11½ Theile Oxalsäure erfordern 100 Theile Wasser von +15° zu ihrer Lösung, und diese hat ein specifisches Gewicht von 1,045. Während des Auflösens zerspringen die Krystalle mit Knistern. Ist die Oxalsäure von Salpetersäure verunreiniget, so löst sie sich in ihrem doppelten Gewichte Wasser. Eine gesättigte Lösung von Oxalsäure in Wasser äußert giftige Wirkungen, wenn sie innerlich genommen wird. Sie ist auch löslich in Alkohol.

Die Oxalsäure hat mit den vegetabilischen Säuren eine so große Uebereinstimmung in allen ihren Eigenschaften, daß man sie, danach zu urtheilen, wohl für eine Säure mit zusammengesetztem Radikal halten möchte. Dieses ist aber nicht der Fall, sie enthält nur Sauerstoff und Kohlenstoff; wenn man aber zu ihrer Analogie mit den Kohlenwasserstoffsäuren auch ihren organischen Ursprung legt, so kann sie nur zu einer Klasse mit diesen Säuren gehören.

Bei einer Analyse der Oxalsäure, die ich mit großer Sorgfalt anstellte, fand ich in ihr 33,222 Theile Kohlenstoff, 66,534 Theile Sauerstoff und nur 0,244 Theile, d. h.

$\frac{1}{4}$ Procent, Wasserstoff. Und da es sich fand, dafs der Kohlenstoff in dieser Säure übrigens mit $\frac{3}{4}$mal so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure verbunden war, so schien es mir, dafs die Eigenschaften der Oxalsäure, als eine die Kohlensäure an Verwandtschaft sehr übertreffende Säure, nur von einem zusammengesetzten Radikal zu erklären sei, wenn auch der Wasserstoffgehalt noch so geringe wäre.

Dulong, der diesen Gegenstand auch untersuchte, hatte davon eine ganz andere Ansicht. Die fatiscirte Säure, die wir als wasserhaltige Oxalsäure betrachtet haben, sieht er als die wahre Oxalsäure an, in welcher Wasserstoff und Kohlensäure zu einer Art von Wasserstoffsäure verbunden sind. Die Kohlensäure stellt darin die Stelle eines Salzbilders, z. B. des Chlors oder des Schwefels, in der Chlorwasserstoffsäure oder in der Hydrothionsäure vor. Diese Wasserstoffsäure wird von einigen Basen, z. B. von der Kalkerde, unzersetzt aufgenommen, und was wir für oxalsaure Kalkerde mit Krystallwasser ansehen, wäre nach dieser Ansicht die wasserfreie Verbindung der Kalkerde mit dieser Wasserstoffsäure. Andere Basen (welche oxalsaure Salze ohne Krystallwasser bilden) werden von der Säure zerlegt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und es entsteht eine Verbindung von Kohlensäure mit dem metallischen Radikal, welche gar keinen Wasserstoff enthält. Ich werde bei den Salzen mehr von diesen Ansichten Dulongs anführen.

Wenn man nun dieses nach unserer gewöhnlichen Ansicht erklärt, so geht daraus hervor, dafs was wir als die nicht darstellbare wasserfreie Oxalsäure betrachtet haben, eine Verbindung von Kohlenstoff mit $\frac{3}{4}$ so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure, und ohne allen Wasserstoff, sein mufs. Da es selten möglich ist, zu einer Analyse so absolut wasserfreie Materialien anzuwenden, dafs nicht eine dem von mir gefundenen unbedeutenden Wasserstoffgehalt der Oxalsäure entsprechende Menge Wasser zum Vorschein kommen könnte, so suchte ich mich auf eine an-

andere Weise davon zu belehren. Van Mons hat entdeckt, daſs wenn man Oxalsäure zu einer Goldauflösung setzt und die Mischung erwärmt, kohlensaures Gas entbunden und Gold niedergeschlagen wird. Wenn ein bestimmtes Gewicht von Oxalsäure auf diese Weise von einer Goldauflösung zersetzt wird, so muſs der Wasserstoffgehalt derselben auch eine Portion Gold reduciren, und daraus folgt, durch Rechnung, daſs die Oxalsäure, falls sie $\frac{1}{4}$ eines Procents an Wasserstoff enthalten sollte, $\frac{1}{15}$ mehr Gold reduciren muſs, als wenn sie nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Bei diesen Versuchen fand sich nun, daſs die Menge von hergestelltem Gold genau mit dem Verhalten übereinstimmte, daſs die Oxalsäure keinen Wasserstoff enthält. Die Oxalsäure besteht daher aus 2 Volum Kohlenstoff und 3 Vol. Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 66,57 Theilen Sauerstoff und 33,40 Theilen Kohlenstoff ohne Wasserstoff.

Warum die Oxalsäure die sauerstoffreichere Kohlensäure so bedeutend an Verwandtschaft übertrifft, können wir nicht erklären; wir sehen aber, daſs es von den nämlichen Ursachen abhängen muſs, welche unter den Producten der unorganischen Natur Verbindungen der nämlichen Elemente, oft in unbedeutend abweichenden Verhältnissen, aber mit sehr verschiedenen Verwandtschaften begabt, hervorbringen. Ich werde bei der organischen Chemie ausführlicher davon sprechen.

Döbereiner hat vorgeschlagen, die Benennung Oxalsäure mit der von kohlichter Säure zu vertauschen. Es ist aber einleuchtend, daſs die Kohlensäure, ihren chemischen Eigenschaften zufolge, in einem ganz anderen Verhältnisse zur Oxalsäure steht, als z. B. die Schwefelsäure oder die Phosphorsäure zu der schweflichten oder phosphorichten Säure. Ich kann daher dieser Umwechselung der Benennung nicht beipflichten.

Wenn man Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche den Sauerstoff nur lose gebunden enthalten, einer höheren Temperatur aussetzt, so wird koh-

lensaures Gas entbunden, und das Metall bleibt reducirt zurück. Andere oxalsaure Salze geben ein Gemenge von kohlensaurem Gase und Kohlenoxydgas, und die Basis bleibt entweder völlig oxydirt im reinen oder kohlensauren Zustande, oder auch auf eine niedrigere Oxydationsstufe reducirt, zurück.

Die Oxalate werden gewöhnlich auf dem Punkte, wo ihre Zerlegung beginnt, für einen Augenblick grau oder braun, und dieſs beweist, daſs es selten möglich ist, Salze von beigemengten organischen Stoffen, ohne Beihülfe des Feuers, zu befreien, und daſs es einer ganz unbedeutenden Spur davon bedarf, um jene Wirkung hervorzubringen.

Uebergieſst man krystallisirte Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit concentrirter (am besten mit nordhäuser oder rauchender) Schwefelsäure, so werden sie nach Döbereiner zerlegt, und bei Erwärmung des Gemenges wird kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas mit Brausen entwickelt. Die Ursache hiervon ist, daſs die Oxalsäure nicht in unverbundenem Zustande bestehen kann, sondern daſs sie, sobald sie durch eine stärkere Säure ihrer Basis oder ihres Wassers beraubt wird, ohne sich dann mit einem anderen oxydirten Körper verbinden zu können, in kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas zerfällt, welche sich zu gleichen Raumtheilen entwickeln. Digerirt man die Oxalsäure mit einem metallischen Superoxyd, so wird kohlensaures Gas entwickelt und ein oxalsaures Metallsalz gebildet. Setzt man irgend eine Säure hinzu, so wird alle Oxalsäure zerlegt.

In der Chemie ist die Oxalsäure, wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Kalkerde, merkwürdig, mit welcher sie ein schwerlösliches Salz bildet. Sie wird daher sowohl als Reagens auf Kalkerde, als auch zu deren Ausscheidung bei Analysen gebraucht.

Ihre Sättigungscapacität ist 22,19 und sie enthält 3mal so viel Sauerstoff, als das Oxyd, durch welches sie neutralisirt wird; d. h. der Sauerstoff der Basis ist gerade hinreichend, um mit der Oxalsäure Kohlensäure hervorzubringen.

3. Kohlenoxydgas. Gasförmiges Kohlenstoffoxyd. Oxydirtes Kohlenstoffgas.

Wenn man kohlensaures Gas durch eine glühende eiserne Röhre über Kohle leitet, so wird die Kohle zum Theil auf Kosten der Kohlensäure oxydirt und bildet eine eigene brennbare Gasart, die aus Kohle mit weniger Sauerstoff, als in der Kohlensäure, besteht, und genau ein zweimal so grofses Volumen, als das angewandte kohlensaure Gas, einnimmt.

Man erhält dieses Gas auch, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist. In der gröfsten Menge aber und am leichtesten bekommt man es, wenn man 3 Theile feingestofsene Kreide oder Marmor mit 1 Theil feingepulverter und gut ausgebrannter Holzkohle mengt, und in einem solchen Apparate glüht, wie ich oben bei der Entwickelung des Sauerstoffgases aus Braunstein beschrieben habe. Die Kohlensäure wird hier durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, und die Kalkerde wird frei und ätzend. Ich habe schon erwähnt, dafs man auf diese Weise auch die Baryterde ätzend macht.

Das Kohlenoxydgas ist beinahe unlöslich im Wasser, welches davon nur $6\frac{1}{3}$ Procent seines Volumens aufnimmt; auch hat es weder Geruch, noch Geschmack. Es ist etwas weniger leichter als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9727. Die specifische Wärme desselben ist 1,034, und mit einem gleichen Gewicht Luft verglichen, 1,0805, mit einem gleichen Gewicht Wasser verglichen, aber 0,2884. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker, als die des brennenden Alkohols, leuchtet. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet brennt es langsam, und erfordert genau ein halb so grofses Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Maafs Kohlenoxydgas und 50 Maafs Sauerstoffgas werden 100 Maafs kohlensaures Gas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um $\frac{1}{3}$ ihres vorherigen Volumens conden-

36 *

siren. Auch ersieht man hieraus, daſs das Volumen des Sauerstoffgases gerade verdoppelt werden muſs, wenn es sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden soll. Vermischt man es mit weniger Sauerstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken, so verbrennt es zum Theil; allein das Sauerstoffgas wird dabei nicht völlig verzehrt, sondern das Gemisch kann durch erneute und stärkere Funken noch ein oder ein Paar Male entzündet werden. Mengt man es in einem länglichen Gefäſse, z. B. im Wasserstoffgas-Eudiometer (Fig. 15. A, Taf. II.), mit atmosphärischer Luft, und zündet es durch den elektrischen Funken an, so brennt es schwach und zwar so, daſs sich eine blaue einzelne Flamme langsam in dem Gefäſse herabsenkt. Auch der Platinschwamm bewirkt diese Verbindung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Während der Verbrennung des Kohlenoxydgases im Sauerstoffgas wird kein Wasser gebildet, und es enthält also keinen Wasserstoff. Mischt man es mit Wasserstoffgas und leitet das Gemisch durch eine weiſsglühende Glasröhre, so wird diese geschwärzt. Mit Schwefelwasserstoffgas gemengt und durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich etwas Schwefel ab.

Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgase, und Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Man hat geglaubt, daſs dieses Gas den schädlichen Stoff bilde, welchen man Kohlendampf nennt; allein dieſs ist unrichtig, wie schon S. 340. gezeigt worden ist. Das oxydirte Kohlengas wird bei jeder Verbrennung von Kohle gebildet, wenn der hinzutretende Sauerstoff nicht hinreichend ist, die Kohle bis zur Bildung von Kohlensäure zu oxydiren. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unseren Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gas, welches durch irgend einen Luftzug aus der inneren Glut emporgedrängt wird und auf der oberen Fläche verbrennt.

Mit Alkalien, Erden und Metalloxyden geht dieses Gas keine bekannte Verbindung ein, verändert sich auch

nicht, wenn es mit Säuren, selbst mit den concentrirtesten, umgeschüttelt wird. Es besteht aus einem Volum Kohlenstoff und einem Volum Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 42,96 Theilen Kohlenstoff und 57,04 Th. Sauerstoff; oder 100 Theile Kohlenstoff nehmen darin 132,665 Theile Sauerstoff, d. h. halb so viel, als in der Kohlensäure, auf.

Kohlenoxydgas mit Chlor.

Kohlenoxydgas kann sich mit Chlor verbinden und dann eine eigenthümliche Gasart hervorbringen, welche von John Davy entdeckt wurde, der ihr den unpassenden Namen Phosgène aus dem Grunde gab, weil sich die Gase nur durch den unmittelbaren Einfluſs des Sonnenlichts verbinden. Wir werden diese Verbindung Chlor-Kohlenoxyd nennen.

Wenn Kohlenoxydgas mit einem gleichen Volum Chlorgas gemengt, und dieses der unmittelbaren Berührung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird; so verbinden sich beide Gasarten, die Farbe verschwindet allmählich, und nach ganz kurzer Zeit ist das Gasgemenge farbenlos und hat sich bis zur Hälfte seines vorherigen Umfanges zusammengezogen. Das Gas hat dabei ganz andere Eigenschaften angenommen; es hat einen eigenthümlichen, sauren, stechenden Geruch, welcher dem des Chlors nicht ähnlich ist, und Augen, Nase und Luftröhre stark reizt. Beide Gasarten müssen aber wasserfrei sein, weil sich sonst auf Kosten des Wassers Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure bilden. Die Mischung dieser Gase geschieht am besten so, daſs man aus einem Glaskolben die Luft auspumpt, und dann den Kolben mit Kohlenoxydgas füllt, welches durch eine Glasröhre hineingeleitet wird, die ihrer ganzen Länge nach mit Chlorcalcium (salzsaurem Kalke) angefüllt ist, damit dieser die Feuchtigkeit des Gases einsauge. Der Glaskolben wird hierauf noch einmal ausgepumpt, um ihn von der atmosphärischen Luft zu befreien, welche nach dem ersten Auspumpen zurückgeblieben ist und sich mit dem einströmenden Gase vermischt hat. Ist dieſs gesche-

ben, so läſst man so viel gasförmiges Kohlenoxyd in den Kolben, daſs er zur Hälfte damit angefüllt wird, füllt ihn sodann vollends mit Chlorgas voll, welches ebenfalls durch eine Glasröhre mit Chlorcalcium geleitet werden muſs, schlieſst endlich das Ventil, und setzt den Kolben eine kleine Weile dem Sonnenscheine aus. Hat das Gas seine Farbe verloren, so kann man noch $\frac{1}{4}$ vom Volum des Kolbens Chlorgas zusetzen und dann den Kolben vollends mit Kohlenoxydgas anfüllen, worauf dann eine neue Quantität Chlorkohlenoxydgas im Sonnenscheine gebildet wird. Wenn man kein völlig genaues Maaſs hat, thut man immer am besten, einen kleinen Ueberschuſs von Kohlenoxydgas anzuwenden, indem der Charakter des Gases dadurch nicht verändert wird.

Das gewonnene gasförmige Chlorkohlenoxyd hat ein specifisches Gewicht von 3,438 und ist also eine der schwersten Gasarten. Alkohol saugt sie bis zu seinem 12fachen Volumen ein, zerlegt sie nicht, und nimmt ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack an. Vom Wasser wird dieses Gas hingegen in wenigen Augenblicken zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, die vom Wasser aufgenommen wird, und wenn das Volumen des zugegossenen Wassers nicht zu groſs war, so bleibt ein eben so groſses Volumen kohlensaures Gas zurück, als das Chlorkohlenoxydgas vorher einnahm.

Wird dieses Gas der Einwirkung verschiedener Metalle ausgesetzt, und zwar selbst solcher, die sonst nicht eine ausgezeichnet starke Verwandtschaft haben, z. B. Arsenik und Antimon; so wird dennoch das Chlorkohlenoxydgas durch die Metalle zerlegt und zu Kohlenoxyd reducirt, weil das Chlor zu dem Metall eine stärkere Verwandtschaft als zum Kohlenoxyd hat. Es wird dabei ein Chlormetall (salzsaures Metallsalz) gebildet. Wirkt hingegen das Gas auf oxydirte Metalle, so wird dasselbe, nach der verschiedenen Natur der letztern, entweder völlig absorbirt, oder es entsteht ein Chlormetall, und es bleibt ein eben so groſses Volumen kohlensaures Gas zurück, als das Gas des Chlorkohlenoxyds ausmachte.

Mischt man dieses Gas mit Ammoniakgas, so condensiren sich auf 1 Volum des ersteren 4 Volum des letztern, und es wird ein wasserfreies Doppelsalz mit Ueberschuſs an Ammoniak gebildet, welches vom Wasser zersetzt wird, und dabei neutrales salzsaures Ammoniak erzeugt, welches sich von dem kohlensauren Ammoniak, so wie vom überschüssigen Ammoniak, abscheiden läſst.

Kohlenoxyd mit unterschweflichter Säure und Chlor.

Diese sonderbare Verbindung wurde 1812 von Marcet und mir gemeinschaftlich entdeckt. Wenn man 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit ungefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefäſse übergieſst, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an eine gröſsere Consistenz und lichtere Farbe anzunehmen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weiſse krystallinische Masse verwandelt, die im äuſseren Ansehen dem Kampher gleicht. Man erhält diese noch schneller, wenn man Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Wenn das Chlor trocken ist, wird sie nicht gebildet, weil dieses dann vom Schwefelkohlenstoff eingesogen wird und durch Hitze wieder daraus vertrieben werden kann.

Diese weiſse Masse ist eine wasserfreie Verbindung von Chlor, unterschweflichter Säure und Kohlenoxyd. Sie hat einen scharfen, unangenehmen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche des Chlorschwefels besitzt. Sie schmeckt brennend und nachher säuerlich, wirkt aber nicht auf trockenes Lackmuspapier. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe in wenigen Augenblicken sehr stark. Sie schmilzt in der Wärme sehr leicht, und krystallisirt während des Abkühlens und Gerinnens. Bei höherer Temperatur läſst sie sich leicht überdestilliren, ohne dabei verändert zu werden. In verdeckten Gefäſsen sublimirt sie sich an den Wänden, ganz wie der Kampher, und bildet dabei kleine, farblose, wasserhelle Krystalle,

welche Würfel zu sein scheinen. Sie wird im Wasser nicht aufgelöst, und wenn man sie mit Wasser erhitzt, so streicht ein grofser Theil davon in Dämpfen durch das Wasser, während ein geringerer Theil davon zerlegt wird, indem Chlorwasserstoffsäure und schweflichte Säure sich in dem Wasser auflösen, die Kohlensäure aber in Gasgestalt entweicht. Läfst man sie lange mit Wasser in Berührung, so wird sie nach und nach zersetzt und das Wasser sauer.

Sie löst sich in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung in Alkohol schmeckt scharf sauer und zugleich höchst unangenehm. Mischt man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, so entsteht anfangs kein Niederschlag, sondern erst nach einigen Augenblikken, nimmt aber dann allmählich zu. Legt man ein Stück Zink in die Alkohol-Solution, so wird dasselbe unter Entwickelung eines Gases aufgelöst, dessen Geruch unerträglich stinkend ist. Mischt man die Alkohollösung mit Wasser, so wird der gröfsere Theil des aufgelösten Körpers wieder niedergeschlagen. Aetzkali löst dieselbe langsam auf und ohne Rückstand. Die Lösung enthält dann Kali in Verbindung mit schweflichter Säure und Kohlensäure nebst Chlorkalium. In Dampfgestalt über glühendes metallisches Eisen geleitet, wird sie gleichfalls zerlegt und erzeugt Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasform entweicht.

Dieser Körper ist zusammengesetzt aus 4 Volum Chlor, 1 Volum unterschweflichtsaurem Gas und 1 Volum Kohlenoxydgas, oder, dem Gewichte nach, aus Chlor 65,09, unterschweflichter Säure 22,15 und Kohlenoxyd 12,86. Man kann es auch als aus Chloroxyd und Schwefelkohlenstoff zusammengesetzt ansehen.

VII. Borsäure.

Diese Säure findet sich in der Natur theils frei, theils mit Alkalien oder Erden verbunden, besonders aber mit

dem Natron, in welcher letztern Verbindung sie das im Handel als **Borax** vorkommende Salz bildet. Freie Borsäure findet man auf der Insel **Volcano** und in der Gegend von **Toscana**, bei **Sasso** (woher sie bei den Mineralogen den Namen Sassolin erhalten hat) in Gruben und Sümpfen, am Abhange einiger Anhöhen. Unter diesen Gruben ist der *Lagone cerchiajo* auf dem *Monte rotondo* die gröſste, ungeachtet sie nur 10 Klafter lang und 7 Klafter breit ist. Um diese Wasserbehälter herum strömen aus dem Berge Dämpfe aus, die, wie das Wasser der Sümpfe selbst, Borsäure enthalten, welche von borsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, Eisenvitriol, Gyps u. m. a. Salzen verunreiniget ist. Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande der Gruben, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Borsäure ist, das aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borsaurer und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind.

Gewöhnlich erhält man die Borsäure aus dem Borax, der in 4 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, filtrirt und mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure gemengt wird. Diese verbindet sich mit dem Natron zu Glaubersalz, und die Borsäure krystallisirt beim Abkühlen. Sie wird dann herausgenommen, auf Löschpapier abgetropft, von neuem in kochend heiſsem Wasser aufgelöst und wieder krystallisirt. Sie enthält dessen ungeachtet noch Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden; um sie davon zu befreien, muſs die Borsäure bei Glühhitze in einem Platintiegel geschmolzen, dann wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Sie schieſst in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack. Das Lackmuspapier wird davon schwach geröthet. Sie wird in 20 Theilen Wasser von $+15°$ aufgelöst, ist aber in kochendem Wasser leichter löslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und ein geringer Theil der Borsäure kann damit sublimirt werden. Für sich selbst ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das man im Wasser auflösen kann.

Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,480. Sie löst sich im Alkohol auf, und die Lösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Die Auflösung färbt das Kurkumepapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Die Borsäure verflüchtiget sich mit den Dämpfen des Alkohols, wie mit denen des Wassers, und der überdestillirte Alkohol enthält bedeutend viel Borsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine der schwächsten Säuren, vertreibt aber in der Glühhitze die meisten flüchtigeren Säuren. Die krystallisirte Borsäure ist wasserhaltige Borsäure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das, mit der Säure als Basis näher verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borsäure nimmt Wasser aus der Luft auf und zerfällt in offenen Gefäſsen von selbst. 100 Theile krystallisirte Borsäure enthalten 43,62 Theile Wasser, wovon die Hälfte Krystallwasser ist.

Die Borsäure besteht aus 100 Th. Bor, verbunden mit 220,62 Th. Sauerstoff, oder auf 100 Theile aus 31,19 Th. Bor und 68,81 Th. Sauerstoff. Die Borsäure verbindet sich mit Salzbasen in so vielen Verhältnissen und mit so geringen Affinitäten, daſs es schwer ist zu bestimmen, welche von diesen Verbindungen man für die neutrale oder gerade gesättigte halten soll. Wir nehmen indeſs den Borax (natürliches borsaures Natron), und wahrscheinlich mit gröſster Richtigkeit, für ihre neutrale Verbindung mit Natron an, und darin ist die Sättigungscapacität der Borsäure $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalte, oder 11,468; es giebt aber auch borsaure Salze, in welchen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis verhält wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1.

Die Borsäure wird in der Medicin gebraucht, und wurde von den älteren Pharmaceuten *Sal sedativus Hombergii* genannt. Die natürliche Borsäure aus Italien wird zur künstlichen Bereitung von Borax benutzt.

VIII. Kieselsäure.

Die Kieselsäure macht den häufigsten Bestandtheil der festen Masse unseres Erdkörpers aus. Sie ist der Hauptbestandtheil einer grofsen Menge Mineralien, unter andern des Feuersteins, Sandsteins, Bergkrystalls, Amethysts, Calcedons, Carneols, Achats, Opals u. s. w. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen andere Körper wurden zuerst von dem unvergefslichen Bergman erforscht.

Die Kieselsäure kommt ziemlich rein im Bergkrystall, auch im weifsen, sogenannten Milchquarz, vor, wo sie nur durch eine, oft unwägbare Spur von Eisenoxyd verunreiniget ist. Bei Anwendung dieser Säure bei chemischen Versuchen mufs man sie jedoch gewöhnlich durch Kunst erst von allen zufälligen Beimengungen reinigen, welches auf folgende Weise geschieht. Man schmelzt 1 Th. fein gepulverten Bergkrystall, oder Quarz, mit 4 Theilen kohlensaurem Kali, löst die zusammengeschmolzene Masse in Chlorwasserstoffsäure auf, dunstet die Lösung bis zur Trockenheit ab, und übergiefst dann den trockenen Rückstand mit Wasser, dem etwas jener Säure zugesetzt ist. Die reine Kieselsäure bleibt ungelöst zurück und wird dann auf Filtrirpapier gebracht, gewaschen, getrocknet und geglüht.

In diesem Zustande ist sie weifs, pulverförmig, rauh im Anfühlen, knistert zwischen den Zähnen, und ist im Wasser, in Säuren und den meisten Flüssigkeiten in der Regel vollkommen unlöslich. Ihr specifisches Gewicht ist = 2,66. Sie ist in der strengsten Hitze unserer Oefen unschmelzbar; vor der Flamme einer Weingeistlampe aber, auf welche Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt sie zu einem hellen farbenlosen Glase.

In der Natur kommt die Kieselsäure häufig krystallisirt vor. Ihre gewöhnlichste Gestalt ist ein sechsseitiges Prisma, mit sechsflächiger Zuspitzung. Zuweilen fehlt das Prisma, und die Zuspitzungen bilden dann eine doppelt sechsseitige Pyramide.

Die Kieselsäure kann sowohl im Wasser, als in Säuren aufgelöst werden; jedoch sind dazu mancherlei Um-

stände erforderlich. Wenn die Kieselsäure einmal ausgetrocknet oder geglüht worden ist, so ist sie in Wasser unauflöslich; zuvor aber ist sie immer bis zu einem geringen Grade darin auflöslich. Indeſs ist ihre Löslichkeit nach verschiedenen Umständen auch verschieden. Ich habe schon im Vorhergehenden angemerkt, daſs sich Schwefelkiesel vollkommen in Wasser auflöst, und daſs man auf diese Weise eine an Kieselsäure so reiche Auflösung erhalten könne, daſs sie nach geringer Abdampfung gelatinirt. Auf gleiche Weise löst sich sehr viel Kieselsäure in Wasser auf, wenn Chlorkiesel und Fluorkiesel (fluſssaure Kieselsäure) durch Wasser zersetzt werden. Die so erhaltene Kieselsäure löst sich fortwährend auf, wenn man versucht, dieselbe mit reinem Wasser auszuwaschen. Die Auflösung der Kieselsäure in Wasser hat weder sauren Geschmack, noch röthet sie das Lackmuspapier. Diese Auflösung der Kieselsäure wird in den groſsen Werkstätten der Natur, auf eine uns bis jetzt noch ganz unbekannte Art, unaufhörlich bewirkt. Alle unsere Quellwasser enthalten Kieselsäure, und nicht selten ist sie der häufigste fremdartige Bestandtheil derselben. Sie kann nur durch Abdunstung des Wassers daraus abgesondert werden. In der heiſsen Quelle von Reikum auf Island fand Klaproth bis zu 9 Gran Kieselsäure auf 100 Cubikzoll, und die kochenden Wasserstrahlen des Geysers setzen auf beiden Seiten des Kraters, so wie das Wasser erkaltet oder verdunstet, eine Steinkruste, den sogenannten Kieselsinter oder Kieseltuff, ab, der aus Kieselsäure besteht, die mit 1½ Procent Thonerde und ½ Procent Eisenoxyd gemengt ist, und wir haben triftige Gründe zu der Vermuthung, daſs der gröſste Theil der Bergkrystalle (krystallisirte Kieselsäure) und alle Achate und Calcedone sich aus einer Auflösung in Wasser abgesetzt haben.

In Säuren kann die Kieselsäure aufgelöst werden, wenn sie vorher mit einem Alkali geschmolzen oder gebrannt worden ist, wo sich dann die gebrannte Masse in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflösen läſst. Beim Abdunsten scheidet sich die Kieselsäure wieder

aus, und die Lösung erstarrt anfangs zu einer durchscheinenden, wasserhellen Gallerte, die so steif ist, dafs man das Gefäfs umwenden kann, ohne dafs etwas herausfällt. Diese Gallerte bekommt nachher beim ferneren Abdunsten Risse und wird einem trocknen Gummi ähnlich. Nach völliger Austrocknung bildet die Masse ein weifses Pulver, aus welchem die Kieselsäure weder im Wasser, noch in Säuren aufgelöst werden kann. Sie enthält in diesem trockenen Zustande einen Antheil Wasser, den sie beim Glühen fahren läfst, aber dieses Wasser ist gleichwohl immer hygroscopisch, und ich habe nicht finden können, dafs es eine solche Verbindung der Kieselsäure mit Wasser gebe, welche den wasserhaltigen Säuren entspräche.

Blofs eine einzige Säure löst die trockene oder geglühte Kieselsäure auf, nämlich die Flufssäure, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Kieselsäure besteht aus 48,02 Kiesel und 51,98 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist wie die der Borsäure variirend. Als ihre neutrale Verbindungen betrachten wir diejenigen, in welchen die Sättigungscapacität der Kieselsäure $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts ist, d. h. 17,327. Sonst ist die Sättigungscapacität der Kieselsäure in denjenigen kieselsauren Salzen, woraus das Mineralreich gröfstentheils besteht, bisweilen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{4}$, aber gewöhnlich $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ oder gleich mit dem Sauerstoffgehalt der Säure, ohne dafs wir eigentlich sagen können, dafs die eine Verbindung mehr neutral sei als die andere. Die meisten derselben zeichnen sich dadurch aus, dafs sie von stärkeren Säuren auf nassem Wege nicht zersetzt werden können; viele widerstehen sogar der Flufssäure, welche sonst die Kieselsäure auflöst, wenn sie sich in freiem Zustande befindet.

Die Kieselsäure macht einen wesentlichen Bestandtheil des Glases aus, welches als ein Gemenge von Silicaten oder kieselsauren Salzen von Kali, Natron, Kalk und bisweilen Eisenoxydul und Bleioxyd, welche zusammengeschmolzen sind, zu betrachten ist. Beim kieselsauren Natron werde ich besonders vom Glase und seiner Zusammensetzung sprechen. Ferner ist sie ein wesentli-

cher Bestandtheil von Fayence und Porzellan, wovon ich bei der Thonerde das Nähere anführen werde; eben so macht sie einen Bestandtheil des Mörtels aus. Als Bergkrystall, Amethyst und Opal wird sie, geschliffen, als Schmuck gebraucht, und bildet so die weniger kostbaren Edelsteine. Man schleift auch Calcedon, Carneol und Achat zu verschiedenem Endzwecke, z. B. zu chemischem Behufe, zu harten Reibschaalen, Mörsern und Reibplatten.

B. Säuren mit zusammengesetztem Radikal.

Seitdem wir den Unterschied zwischen den Erzeugnissen der organischen und unorganischen Natur und die verschiedene Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile unter einander vertheilt sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, dafs dieser Unterschied eigentlich darin bestehe, dafs in der unorganischen Natur alle oxydirte Körper ein einfaches Radikal haben, dagegen organische Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen. Bei den Pflanzenstoffen ist das Radikal im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bei den thierischen Stoffen aber aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gebildet. Eine Säure mit zusammengesetztem Radikal will daher eben so viel sagen, als eine Säure organischen Ursprungs, sie mag übrigens aus dem Thier- oder Pflanzenreiche abstammen.

Bei den Säuren organischen Ursprungs ist es, im Allgemeinen betrachtet, nicht der Fall, dafs dasselbe Radikal mehrere Oxydationsstufen hätte, welche in ähnlichen multipeln Verhältnissen zunehmen, wie wir es bei den Säuren mit einfachem Radikal kennen gelernt haben; vielmehr finden die Verbindungen nur in Einem Verhältnisse statt, und wenn man demselben Sauerstoff zu entnehmen oder zuzusetzen versucht, so wird zugleich das Verhältnifs zwischen den Bestandtheilen der Radikale selbst verändert

und ein ganz neuer Körper hervorgebracht. Indessen kann man hierüber noch sehr wenig mit Zuverlässigkeit sagen, da bis jetzt noch so wenige von diesen Körpern mit der erforderlichen Genauigkeit analysirt worden sind. Von den bis jetzt analysirten Säuren haben die Ameisensäure, die Citronensäure, die Bernsteinsäure und die Galläpfelsäure ein, den gegenseitigen Proportionen der Elemente nach ganz gleich zusammengesetztes Radikal, dessen Zusammensetzung mit einem Volum Kohlenstoff und einem Volum Wasserstoff repräsentirt werden kann. Stellen wir uns nun vor, daſs diese bei der Verbindung zu einem Volum Radikal zusammengetreten sind, so kann die Zusammensetzung der genannten Säuren, nach den Analysen berechnet, deren Resultate ich bei einer jeden einzelnen Säure angeben werde, auf folgende Weise dargestellt werden:

	Volum d. Radikals.	Volum d. Sauerstoffs.
Ameisensäure	2	3
Citronensäure	1	1
Bernsteinsäure	4	3
Galläpfelsäure	3	1

Diese Verhaltnisse zeigen folglich, daſs wir nun auf ein, von dem eben verlassenen sehr verschiedenes Feld gelangt sind, und daſs wir nun schon in die organische Chemie vorgreifen.

Uebrigens können sich Kohlenstoff und Wasserstoff in vielen verschiedenen Verhältnissen zu Radikalen von Säuren verbinden. So z. B. besteht das Radikal der Essigsäure aus 2 Volum Kohlenstoff und 3 Volum Wasserstoff, das der Weinsäure aus 4 Volum Kohlenstoff und 5 Volum Wasserstoff, das der Schleimsäure aus 3 Volum Kohlenstoff und 5 Volum Wasserstoff, u. s. w.

Die Anzahl der Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist sehr groſs, und da man die Benennung Säure auch auf diejenigen Körper auszudehnen angefangen hat, welche die Eigenschaften

einer Säure in schwächerem Grade besitzen, so läſst es sich voraussehen, daſs ihre Anzahl künftig noch weit ansehnlicher werden wird, wenn man nach näherer Untersuchung der unorganischen Natur die Bemühungen allgemeiner auf die organische richten wird. Da der vorliegende Theil des Lehrbuches sich eigentlich mit der unorganischen Chemie beschäftigen soll, so gehörten die Säuren mit zusammengesetztem Radikal wohl nicht hierher; weil indessen das Studium der unorganischen Chemie die Bekanntschaft mit mehreren derselben nothwendig macht, so werde ich die vorzüglichsten davon anführen.

Die Säuren organischen Ursprungs theilen sich in Ansehung ihrer Eigenschaften in 2 Klassen, nämlich in starke und schwache. Die starken Säuren haben im Allgemeinen eine einfachere Zusammensetzung, eine gröſsere Sättigungscapacität, und wo sie auch in der organischen Natur vorkommen, oder aus deren Producten ausgezogen werden mögen, so machen sie doch immer eine und dieselbe chemische Substanz aus. Manche von ihnen wetteifern in den Verwandtschaftsgraden mit den stärkeren Mineralsäuren; allein es ist unmöglich, den Grund einzusehen, warum die eine stärker, als die andere, ist. In der unorganischen Natur beruht die Verwandtschaft einer Säure vornämlich auf ihrem Radikale; hier hingegen sind die Radikale immer dieselben, nur in ihren Verhältnissen abwechselnd, und zwar auf solche Weise, daſs man deutlich sieht, daſs keiner von den Bestandtheilen irgend einen besonderen Antheil an dem Grade der Verwandtschaft hat, sondern daſs dieser auf der eigenthümlichen Modification beruht, welche das Radikal bei der Entstehung des oxydirten Körpers in der organischen Natur erlitt, und welche sich bei Vereinigung seiner Bestandtheile in anderen Verhältnissen verändert.

Die schwachen Säuren haben, ungeachtet die Anzahl ihrer Elemente dieselbe ist, eine verwickeltere Zusammensetzung; ihre Sättigungscapacität ist gering, und jede unter ihnen wird von verschiedenen organischen Körpern mit kleinen Abweichungen in ihren Eigenschaften her-

hervorgebracht, so daſs sie, wie die organischen Körper selbst, Verschiedenheiten zeigen, wodurch sie zu Arten Eines Geschlechts werden. So gehört z. B. der sogenannte Gerbestoff zu dieser Klasse, dem zwar der deutlich saure Geschmack mangelt, der aber alle Merkmale der Säure besitzt, indem er das Lackmuspapier röthet, und mit Alkalien, Erden und Metalloxyden eigenthümliche Salze von mehreren Sättigungsgraden hervorbringt. Allein jede gerbestoffhaltige Pflanze erzeugt eine besondere Art des Gerbestoffs, so daſs der Gerbestoff der Eichenrinde, des Tormentills, der Bärentraube u. s. w. eben so viele verschiedene Arten einer gemeinschaftlichen Gattung bilden*).

Ueberhaupt wird man, wenn die Bestimmung, ob ein Körper zur Klasse der Säuren gehöre, von dem Verhalten desselben zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden abhängig gemacht wird, finden, daſs, mit Ausnahme einiger sogenannter vegetabilischer Salzbasen, es unter den Producten des Gewächsreichs kaum ein einziges giebt, welches nicht mit einigem Grunde zu den Säuren gerechnet werden, oder nicht mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich verbinden und in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure spielen könnte.

Ich werde hier die merkwürdigsten von denjenigen Säuren, welche überall in derselben Modification vorkommen, beschreiben und ihre Zusammensetzung nach Hunderttheilen angeben, in sofern diese bekannt ist; dagegen werde ich alle theoretischen Untersuchungen über die Fragen: wie dieselben als zusammengesetzt betrachtet wer-

---

*) Gleichwohl hat Chevreul mit vieler Wahrscheinlichkeit zu zeigen gesucht, daſs diese Körper, und vorzüglich der Gerbestoff, Verbindungen mehrerer sein können, von denen bei verschiedenen Pflanzen eine jede verschieden ist. So z. B. ist, nach Chevreul, der Gerbestoff eine Verbindung eines eigenen Körpers mit einer Säure, welche in gewissen Pflanzen Galläpfelsäure, in anderen Aepfelsäure, und noch in anderen eine andere Pflanzensäure ist, wobei die specifischen Verschiedenheiten des Gerbestoffs von verschiedenen Pflanzen auf der verschiedenen Säure und auf den allgemeinen Aehnlichkeiten des Körpers beruhen, welcher mit diesen Säuren verbunden ist.

den können, und wie es komme, dafs Körper, die einander ihrer quantitaven Zusammensetzung nach ganz nahe kommen, in allen ihren übrigen Merkmalen so ganz von einander abweichen können, in der organischen Chemie abhandeln.

Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal kommen theils fertig gebildet in den organischen Körpern vor, theils werden sie erst nach deren Absterben, oder aus den Producten der organischen Körper erzeugt. So wird z. B. die Essigsäure durch Gährung, die Schleim- und Oxalsäure durch Behandlung mit Salpetersäure, die Bernsteinsäure durch trockene Destillation u. s. w. hervorgebracht; es ist aber auch oft der Fall, dafs eine solche Säure, die wir gewöhnlich durch Hülfe der Kunst hervorbringen, auch im lebenden organischen Körper sich vorfinden kann.

1. Essigsäure.

Die Essigsäure wird nur von organischen Körpern gebildet, kann aber auf viele verschiedene Arten entstehen. In gröfster Menge erhält man sie durch eine Art der Gährung, welche die saure oder Essiggährung genannt wird. Sie bildet sich aufserdem durch trockene Destillation der Pflanzen- und Thierstoffe, oder durch Einwirkung der Mineralsäuren auf dieselben; ferner durch den Vegetationsprozefs, durch das Verwesen der Dammerde auf sumpfigen Stellen u. s. w. Ich werde auf alle diese Dinge an ihrem Orte wieder zu sprechen kommen und hier blofs von der Erzeugung der Essigsäure in ihrem vollkommen reinen Zustande sprechen.

Die gewöhnliche, unter dem Namen Essig vorkommende Säure, die durch Gährung gebildet wird, ist mit vielem Wasser verdünnt und von mehreren vegetabilischen Stoffen verunreiniget. Von diesen letztern wird sie durch Destilliren gereiniget; allein der destillirte Essig enthält immer noch sehr viel Wasser, von welchem er ebenfalls befreit werden mufs. Die Säure wird daher mit

einem Alkali, einer Erdart oder einem Metalloxyde gesättiget, die Verbindung bis zur Trockenheit abgedampft und die Essigsäure sodann durch Schwefelsäure daraus vertrieben.

Der Gebrauch der Gasbeleuchtungsanstalten, in welchen man anfänglich Brennholz verkohlte, lehrte uns auch den Essig anwenden, welcher durch Destillation der Pflanzenstoffe gebildet wird. Man gewinnt jetzt, besonders in Frankreich, eine grofse Menge Essig beim Verkohlen des Holzes, welches dort in, in die Erde eingegrabenen, wohl verwahrten Meilern geschieht, aus welchen der Rauch, welcher Essig und brenzliches Oel enthält, in reihenweise aufgestellte Tonnen geleitet wird, worin er sich verdichtet. Der dabei gewonnene Essig ist braun und brenzlich, und wird gereiniget, wenn man ihn mit kohlensaurem Natron sättiget, zur Trockenheit abdampft, und das Salz, in eisernen Gefäfsen, unter stetem Umrühren bis zur angehenden Verkohlung erhitzt, wobei der brenzliche Stoff zerstört, die Essigsäure aber gröfstentheils erhalten wird. — Die kohlige Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die bis zu einer gewissen Concentration abgedampfte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, und zwar mit der Vorsicht, dafs eine geringe Menge des essigsauren Salzes unzersetzt bleibt. Das schwefelsaure Natron setzt sich ab, und die geklärte Säure, welche nun noch sehr wenig essigsaures und schwefelsaures Natron aufgelöst enthält, wird abgehellt. Auf diese Weise erspart man sich die Destillation eines Theiles derjenigen Säure, welche im Handel vorkommt. Wenn die Säure gehörig rein sein soll, so wird sie in kupfernen Blasen mit Kühlgeräthschaften von Zinn destillirt. Robiquet giebt gleichwohl an, dafs die Säure, bei Anwendung von zinnernen Abkühlungsapparaten, nie klar, wiewohl frei von Zinn erhalten werde; und dafs man sich deshalb einer Abkühlung von Silber bediene. Dadurch erhält man einen starken und farblosen Essig, der sehr wenig von dem brenzlichen Nebengeschmacke behalten hat, und nach der Verdünnung mit Wasser, wie anderer Essig, zum häuslichen Gebrauche be-

nutzt werden kann. Um ihn völlig zu concentriren, muſs er noch mit einer Basis gesättiget, das Salz eingetrocknet und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt werden. Die sowohl durch Geruch als Geschmack bemerkbare Einmengung von brenzlichem Oele kann vollkommen mit Blutlaugenkohle weggenommen werden, so daſs diese Säure, dem Geruch und Geschmack nach, eben so rein wird, wie die auf andere Arten bereitete Essigsäure.

Der geringeren Kosten halber wendet man zu Bereitung der Essigsäure am vortheilhaftesten völlig verwittertes essigsaures Bleioxyd (im Handel unter dem Namen Bleizucker bekannt) an, legt dasselbe in eine tubulirte Glasretorte, übergieſst es ungefähr mit $\frac{3}{10}$ seines Gewichts, oder noch etwas weniger concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., und rührt die Masse sodann mit einer Glasröhre gut um, damit das Bleisalz und die Säure auf allen Punkten unter einander gemengt werden. Die Retorte muſs vorher an eine trockene Vorlage angepaſst und die Fugen mit nasser Blase verbunden werden; diese auch ziemlich wieder trocken sein, ehe man Salz und Säure hineinbringt. Man stellt hierauf die Retorte in ein Sandbad und hält sie hier in einer so niedrigen Temperatur, daſs zwar die Säure überdestillirt, die Masse am Boden aber nicht brenzlich wird; und um die Destillation zu beschleunigen, thut man wohl, wenn man den aus dem Sandbade hervorstehenden Theil der Retortenkugel mit einem Hute von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf, bedeckt, damit die Retorte von der umgebenden Luft nicht abgekühlt wird. Dieſs führt den Vortheil mit sich, daſs das Gas gleich in den Retortenhals tritt und hier condensirt wird, und wenn die Bedeckung von Pappe gut eingerichtet ist, so geht die Destillation bei niedriger Wärme noch einmal so gut als sonst von statten. Wenn sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd verbindet, läſst sie ihr gebundenes Wasser fahren, welches von der Essigsäure aufgenommen, und mit welchem sie in Gestalt wasserhaltiger Essigsäure überdestillirt wird. Aller angewandten Vorsicht ungeachtet wird

die übergegangene Essigsäure doch immer mit ein wenig schweflichter Säure vermischt, und nimmt davon einen schweflichten Geruch an. Man kann sie davon reinigen, wenn man ihr einen ganz geringen Antheil braunes Bleisuperoxyd zusetzt, welches mit seinem überschüssigen Sauerstoffe die schweflichte Säure in wenigen Augenblikken in Schwefelsäure verwandelt, die sich dann mit dem Bleioxyde zu einem in Essigsäure unlöslichen Salze verbindet. Wenn der erste Zusatz, nachdem er aus dem Braunen in's Weiſse übergegangen ist, den Geruch noch nicht weggenommen hat, so setzt man noch einen zweiten Antheil zu, und schüttelt die Säure damit um. Sobald man bemerkt, daſs der Geruch nach schweflichter Säure verschwunden ist und der Geruch der Essigsäure rein und scharf hervortritt, so wird die letztere von dem Bleioxyde abgefüllt, weil bei längerem Zusammenbleiben der Ueberschuſs an Sauerstoff im Bleisuperoxyde durch die Essigsäure ausgeschieden und das Bleioxyd aufgelöst wird. Will man völlig überzeugt sein, daſs die Säure kein Blei mehr enthalte, so muſs man sie noch einmal umdestilliren; wird sie aber bloſs als Riechmittel gebraucht, so ist dieſs unnöthig.

Soll diese Säure im höchsten Grade concentrirt dargestellt werden, so muſs das dazu anzuwendende Bleisalz gehörig verwittert sein. Dieſs läſst sich zwar in trockener Luft von +30° bis 40° Wärme bewirken, erfordert aber eine lange Zeit, und versucht man es durch Wärme zu unterstützen, so schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, und verwittert alsdann noch schwieriger, abgerechnet, daſs es leicht brenzlich wird. Es ist daher das Beste, wenn man Gebrauch von einer Luftpumpe machen kann, das feingeriebene Bleisalz im luftleeren Raume verwittern zu lassen, in welchem man zugleich in einem flachen Gefäſse concentrirte Schwefelsäure aufgestellt hat, auf ähnliche Art, wie Seite 65 angeführt wurde. Das Salz verliert da in 24 bis höchstens 36 Stunden sein Krystallwasser, und zerfällt zu einem feinen Mehle. Sollte man glauben, die Fatiscirung sei nicht recht vollkommen von

statten gegangen, so kann man sie noch dadurch vollenden, daſs man das herausgenommene Pulver noch eine Stunde lang bei 100° der freien Luft aussetzt, weil es nun nicht mehr schmilzt. Bei der Destillation ist es auch am räthlichsten, keine Schwefelsäure im Ueberschusse zuzusetzen, weil dieselbe gewöhnlich von der Essigsäure groſsentheils zu schweflichter Säure reducirt wird.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, die Essigsäure im wasserfreien Zustande darzustellen, wie die Salpetersäure, Chlorsäure u. m. a., und der höchste Grad der Concentration, welchen wir dieser Säure geben können, ist der, worin sie nur so viel Wasser enthält, als dasjenige Wasser beträgt, welches (wie bei den vorher beschriebenen Säuren) die Stelle eines andern oxydirten Körpers vertritt, und welches bei der Essigsäure 14,8 Procent beträgt. Die Vorschriften, welche man über die Darstellung der concentrirten Essigsäure im Allgemeinen gegeben hat, gehen oft darauf aus, auch den Zutritt dieses Wassers abzuhalten, ohne welches aber die Säure gar nicht zu erhalten ist; auch wird bei allen diesen Bereitungsarten ein Theil der Säure zerlegt, um das nöthige Wasser für einen anderen Theil derselben zu liefern, und was dabei von den Bestandtheilen der Säure übrig bleibt, bildet eine eigene von Chenevix entdeckte brennbare, spirituöse Flüssigkeit, die man *Spiritus pyro-aceticus* nennt, und wodurch die Essigsäure verdünnt wird.

Die gewöhnlichsten Vorschriften zur Bereitung der Essigsäure, die man in den Lehrbüchern findet, sind folgende:

1) Man bringt krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in eine Glasretorte und treibt daraus durch Destillation die Säure aus. Diese Krystalle enthalten zwar diejenige Menge Wasser, welche die Säure bedarf; allein dieses Wasser geht schon bei einer Temperatur fort, bei welcher die Säure noch nicht abgeschieden wird, und ist daher schon entwichen, wenn die Säure sich erst zu verflüchtigen anfängt, daher hierbei auf Kosten der Säure Wasser und *Spiritus pyro-aceticus* gebildet wird. In der Retorte

bleibt ein Gemenge von Kohle, Kupferoxydul und metallischem Kupfer zurück; im Halse derselben sitzt gewöhnlich ein weifses oder grünliches Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, und die Säure ist oft von übergegangenem Kupfersalze grünlich.

2) Man mengt wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd mit fatiscirtem essigsauren Bleioxyd und destillirt das Gemenge. Die erhaltene Säure ist gewöhnlich brenzlich und enthält viel schweflichte Säure.

3) Man mengt 3 Theile fatiscirtes essigsaures Natron mit 8 Th. geglühtem und dann fein geriebenem sauren schwefelsauren Kali, worauf man das Gemenge destillirt. Das Destillat ist aber stark von schweflichter Säure verunreiniget.

Die concentrirte wasserhaltige Essigsäure, welche gewöhnlich Westendorfischer Essig oder Radikalessig genannt wird, ist farblos und hat einen beifsenden, scharf sauren Geschmack, und einen eigenthümlichen, stechenden, sauren, angenehmen und erquickenden Geruch. Bei +4° bis 5° erstarrt sie zu einer, aus breiten Blättern bestehenden krystallisirten Masse, und wenn man beim Destilliren derselben, nach der oben gegebenen Vorschrift, die Vorlage durch Einhüllen in Eis abkühlt, so krystallisirt sie gewöhnlich schon in der Vorlage und im Retortenhalse.

Das spec. Gewicht derselben ist =1,063, wiewohl Richter behauptet, dafs wenn sie mit ihrem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt wird, dasselbe bis 1,07 gehen soll, und wenn man bei der Destillation das zuletzt übergehende besonders auffängt, soll dieses 1,08 wiegen; allein dieses letzte Destillat ist brenzlich und mufs über gut fatiscirtes essigsaures Natron umdestillirt werden.

Während der litterarischen Streitigkeit, welche vor einigen Jahren durch Fourcroy's Behauptung, dafs die Essigsäure und Ameisensäure einerlei Säuren wären, erregt wurde, und wo man das ganz ungleiche specifische Gewicht beider Säuren in concentrirtem Zustande als Gegen-

beweis anführte, wurde von Gehlen die Entdeckung gemacht, dafs eine Essigsäure von gröfserem spec. Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von minderem Gewichte, und man erklärte dieses aus der verschiedenen Menge *Spiritus pyro-aceticus*, welche bei den verschiedenen Arten der Bereitung in ungleichen Verhältnissen gebildet werden kann. Durch Mollerats Versuche ist jedoch diese Erscheinung dahin aufgeklärt worden, dafs sie ihren Grund in einem anderen Umstande hat. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wassers condensirt und gewinnt dadurch an spec. Gewicht; was aber dann darüber zugesetzt wird, vermindert das spec. Gewicht. Das Resultat von Mollerats Versuchen ist folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 spec. Gewichte wurde fortschreitend mit Wasser gemengt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an:

Essigsäure.	Wasser.	Spec. Gewicht.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Wir ersehen daraus, dafs das Gewicht der Säure sich bis zu 1,0791 erhöht, und dafs bei diesem Gewichte 100 Theile Säure ($\frac{100 \cdot 32,5}{110} =$) 29,6 Theile Wasser aufnehmen. Ich habe schon oben angeführt, dafs die concentrirte Säure von 1,063 spec. Gewichte 14,8 Procent Wasser enthält;

29,6 macht aber genau das Doppelte dieser Menge aus, welche hier die Säure unter Wärmeentwickelung als chemisch gebundenes Wasser aufnimmt. Die erste Portion Wasser enthält genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die Essigsäure, wie wir in der Folge sehen werden, und wenn dann noch doppelt so viel hinzukommt, so enthalten das Wasser und die Säure gleiche Mengen Sauerstoff. Was noch darüber zugesetzt wird, dient als Lösungsmittel bloſs zur Verdünnung der Säure, und vermindert daher das spec. Gewicht derselben.

Die Essigsäure läſst sich leicht entzünden, wenn sie in offenen Gefäſsen bis zum Sieden erhitzt wird und brennt mit blauer Flamme, beinahe wie Alkohol. Sie muſs in gut verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden, weil sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und verdünnt wird. Die concentrirte Essigsäure wird bloſs als Riechmittel gegen ansteckende Seuchen und zur Wiederbelebung Ohnmächtiger benutzt. Sie kommt im Handel zuweilen unter dem Namen des sauren Riechsalzes *(Sel de vinaigre)* in kleinen Fläschchen vor. Gewöhnlich sind diese mit schwefelsaurem Kali gefüllt, in dessen Zwischenräume die Säure hineingegossen ist, wodurch sie das Ansehen eines Salzes bekommt.

Man glaubte eine Zeit lang, die Säure in dem gewöhnlichen Essig unterscheide sich von der concentrirten, und nannte daher jene: essichte Säure *(Acide aceteux)*. — Die Essigsäure besteht aus 47,16 Theilen Kohlenstoff, 5,85 Theilen Wasserstoff und 46,99 Theilen Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. 15,665. Man hat geglaubt, daſs sie auch Stickstoff enthalte, weil man bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen bisweilen Ammoniak erhielt; allein man hat nachher gefunden, daſs dieſs von unreinen Salzen herrühre. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt, oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird. Wenn man sie hingegen durch ein glühendes eisernes Rohr leitet oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt

und in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, und zum gröfsten Theile in eine eigene, brennbare, flüchtige, naphtaähnliche Flüssigkeit verwandelt, welche letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, und einen durchdringenden nicht unangenehmen Geruch hat.

Die Essigsäure ist ein Lösungsmittel für mehrere organische Stoffe, zum Beispiel Kampher, Pflanzenleim, Gummiharze, Harze, den Faserstoff des Blutes, Eiweifs u. s. w.

2. Weinsäure, Weinsteinsäure.

Die Bereitung dieser Säure wurde zuerst von Scheele angegeben. Man erhält sie aus dem Weinsteine, einem sauren, aus Weinsäure und Kali bestehenden Salze, welches sich im gährenden Weine absetzt. Man bereitet sie am besten auf folgende Weise:

Gereinigter Weinstein *(Cremor tartari)* wird mit Wasser gemengt und bis zum Kochen erhitzt, dann fein geriebene Kreide zugesetzt, so lange als noch ein Aufbrausen statt findet. 4 Th. gereinigter Weinstein erfordern ungefähr 1 Th. kohlensaure Kalkerde oder Kreide. Die Säure, welche der Weinstein im Ueberschusse enthält, verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsaurem Kalke und wird in Gestalt eines weifsen Pulvers gefällt. Die übrige Flüssigkeit enthält nun ein neutrales weinsaures Kali, und sie wird, wenn dieses für Apotheken bestimmt ist, zur Trockne abgedampft und das neutrale Salz krystallisirt. Um die Säure vom Kalke durch Schwefelsäure abzuscheiden, verfährt man auf folgende Weise. Man wiegt, um zuerst die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure zu bestimmen, eine etwas gröfsere Menge kohlensauren Kalk ab, als zur Sättigung erfordert wird, und setzt davon dem Gemische des sauren weinsauren Kali's mit Wasser bis zur Neutralisirung zu. Das, was davon übrig bleibt, wird gewogen und zeigt an, wieviel

davon aufgegangen ist. Auf 100 Theile angewendeten kohlensauren Kalk nimmt man 97½ Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 10 bis 16 mal soviel Wasser verdünnt wird. Nach 24stündiger Digestion wird das Gemenge durch Papier filtrirt, der abgesetzte schwefelsaure Kalk mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Durchfiltrirte auf einem flachen Glas- oder Porzellangefäſse, bei ganz gelinder Wärme, bis zur Syrupsdicke abgedampft. Der Gyps, welcher sich unterdessen allmählich abgesondert, wird abfiltrirt, und die klare Lösung auf einer lauwarmen Stelle der weiteren allmählichen Abdunstung überlassen, wobei die Säure in regelmäſsigen, klaren Krystallen anschieſst. Diese werden herausgenommen, in etwas kaltem Wasser abgespült, und auf Löschpapier getrocknet. Die zurückgebliebene Flüssigkeit dunstet man von neuem ab und überläſst sie dem langsamen Krystallisiren, so lange noch etwas krystallisiren will. Die Krystalle, welche gewöhnlich gelb sind, werden von neuem in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei diesem Verfahren kann die Säure auf zweierlei Weise verunreiniget werden, nämlich entweder durch zu viele Schwefelsäure, oder durch noch unzerlegten weinsauren Kalk. Im erstern Falle wird die Säure beim Abdampfen leicht braun; auch läſst sich die Schwefelsäure durch Barytsalze oder Bleiessig entdecken, wenn der Niederschlag, welchen sie darin bilden, durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Ein Ueberschuſs von unzerlegt gebliebenem weinsauren Kalke benimmt der Säure ihre Krystallisirbarkeit, und man erhält damit einen dicken Syrup, aus welchem nichts anschieſst; durch ein wenig Schwefelsäure läſst sich diesem aber abhelfen.

Es ergiebt sich daraus, daſs immer ein geringer Ueberschuſs von Schwefelsäure erforderlich ist, wenn man durch dieses Verfahren krystallisirte Weinsteinsäure erhalten will. Wenn die Säure während des Abdunstens braun wird, so kann man durch einen Tropfen chlorsaures Kali oder durch Kochen mit gut durchgebrannter Holzkohle

nachhelfen. Im letztern Falle soll man jedoch, wie behauptet wird, eine reine Säure erhalten, deren Krystalle in der Luft feucht werden; die Richtigkeit dieser Angabe ist indessen noch nicht untersucht.

Man kann den weinsauren Kalk auch durch Zerlegung des *Cremor tartari* mit Aetzkalk bereiten. Man erhält sie dadurch in gröſserer Menge, als durch die Zerlegung mit Kreide; sie enthält aber sehr oft einen Ueberschuſs von Kalkerde und kohlensaurem Kalk, weshalb sich die zur Austreibung der Weinsäure erforderliche Menge Schwefelsäure nicht bestimmen läſst. Das zurückbleibende, durch den Kalk von seiner Weinsäure befreite, Kali enthält einen Antheil von weinsaurem Kalk aufgelöst, durch welchen es die Eigenschaft erhält, daſs es, bis zu einem gewissen Grade eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird.

Man hat auch den Vorschlag gemacht, den rohen Weinstein in kochend heiſsem Wasser zu lösen, durch Zusatz von Bleizucker weinsaures Blei daraus niederzuschlagen, und dieses dann durch Schwefelsäure zu zerlegen. Dieſs giebt aber eine unreine Säure, die überdieſs leicht bleihaltig werden kann, und daher für ärztlichen Gebrauch nicht angewandt werden darf.

Die Krystalle der Weinsäure sind in der Luft unveränderlich und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersetzen erhitzt werden. Das Wasser kann nur durch Zusatz eines Körpers daraus entfernt werden, zu welchem die Säure eine gröſsere Verwandtschaft hat. Die Weinsäure ist daher im wasserfreien und isolirten Zustande noch unbekannt. Die krystallisirte enthält 11,94 Procent Wasser, aber kein Krystallwasser.

Die Weinsäure wird durch Destillation leicht zerlegt und giebt dabei Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, kohlensaures Gas, gekohltes Wasserstoffgas, und, nach Rose's Versuchen, eine eigene krystallisirbare Säure, die sich in ihrem Verhalten von der Weinsäure unter-

scheidet. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Der Essig, welchen man dabei erhält, riecht und schmeckt nach dem brenzlichen Oele, und wurde früherhin brenzliche Weinsäure genannt.

Die Weinsäure ist im Wasser leichtlöslich; 1 Theil kochendheifses Wasser löst 2 Theile krystallisirte Weinsäure auf. Eine verdünnte Auflösung davon wird in der Luft nach und nach zerlegt, schimmelt und verwandelt sich zum Theil in Essig. Sie läfst sich auch in Alkohol auflösen. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und durch Schwefelsäure in Essig umgewandelt. Sie besteht aus 36,19 Theilen Kohlenstoff, 3,74 Theilen Wasserstoff und 60,07 Theilen Sauerstoff. Sie wird in der Heilkunst und zu Limonadenpulver gebraucht, in der Chemie zur Entdeckung von Kalisalzen, aus welchen sie, nach gehöriger Concentration, saures weinsaures Kali *(Cremor tartari)* in kleinen, körnigen, schwerlöslichen Krystallen niederschlägt. Ihre Sättigungscapacität ist 12,01 und beträgt $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Brenzliche Weinsäure. Rose's Versuche über die eigenthümliche Säure, welche beim Destilliren der Weinsäure erzeugt wird, sind von Fourcroy und Vauquelin wiederholt worden. Sie fanden, dafs diese Säure keine Eigenschaften der Weinsäure besitze. Man reiniget sie auf die Weise, dafs man sie mit Kali sättiget, und das Salz sodann mit Schwefelsäure destillirt, wobei die Säure sublimirt wird und ein brenzliches säuerliches Wasser übergeht. Die sublimirte Säure ist scharf sauer, schmilzt in erhöhter Temperatur, sublimirt sich ohne Rückstand, und fällt weder die Blei- noch die Silbersalze, wohl aber die Quecksilbersalze. Aus einem Gemische derselben mit Bleisolutionen setzen sich nach einiger Zeit kleine, nadelförmige, übereinander gehäufte Krystalle ab. Die Säure löst sich leicht in heifsem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten. Mit Kali giebt sie ein neutrales, aber kein saures Salz. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol löslich und zerfliefst leicht. Es fällt weder Baryt- noch Kalksalze, wohl aber die neutralen Bleisalze.

3. Citronensäure.

Auch diese Säure wurde durch den unvergefslichen Scheele entdeckt. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, z. B. in den Citronen, Tamarinden, unreifen Weinbeeren, Johannisbeeren, Preisselbeeren, Hahnbutten u. m. a. In gröfster Menge erhält man sie aus dem Citronensaft, wenn derselbe in zinnernen oder gläsernen Gefäfsen erhitzt und mit fein geriebener Kreide gemengt wird, so lange noch ein Aufschäumen statt findet. Die im Citronensafte enthaltene Citronensäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu citronensaurem Kalke, welcher sich niederschlägt. Man bringt ihn auf den Filtrirapparat, und süfst ihn so lange aus, als das durchgehende Wasser noch gefärbt ist, worauf man ihn trocknet. Die Citronensäure wird daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, eben so wie die Weinsäure aus dem weinsauren Kalk. Die erhaltene Säure wird mit derselben Vorsicht zur Krystallisation gebracht, die ich oben angegeben habe. Ein Ueberschufs von citronensaurem Kalke hindert das Krystallisiren der Säure. Die Schwefelsäure läfst sich durch salzsauren Baryt darin entdecken, nicht aber durch Bleiessig, weil das citronensaure Blei in Salpetersäure schwerlöslich ist, und daher vom schwefelsauren nicht unterschieden werden kann. Man nimmt an, dafs 5 Quart guter Citronensaft 8 bis $8\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirte Citronensäure liefern. — Die gelbe Farbe der Citronensäure kann durch Digeriren mit ein wenig Salpetersäure, ohne Veränderung der Säure, zerstört werden.

In England, wo die Citronensäure für den Bedarf der Kattundruckereien im Grofsen bereitet wird, nimmt man auf 10 Pfund mit Citronensaft gesättigter Kreide 9 Pfund Schwefelsäure, von 1,845 specifischem Gewichte, welche mit 56 Pfund Wasser verdünnt wird; der citronensaure Kalk wird mit der Säure ohne Beihülfe äufserer Wärme macerirt. Nach der Zerlegung wird die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der Gyps mit kaltem Wasser aus-

gewaschen. Das durchfiltrirte saure Liquidum wird über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu 1,13 specifischem Gewichte eingekocht, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen, und im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft. Dabei mufs man genau auf den Augenblick Acht haben, wo sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zu zeigen anfängt, und den Kessel sogleich aus dem Wasser nehmen und zum Abkühlen hinstellen. Nach viermal 24 Stunden ist die Krystallisation vor sich gegangen. Versäumt man, den Kessel beim Entstehen des Salzhäutchens sogleich herauszunehmen, so ist es leicht der Fall, dafs die Säure in weniger als ½ Stunde Zeit zu einer kohlschwarzen Masse zusammenbäckt. Die erhaltenen Krystalle sind gelb und müssen 3 bis 4mal umkrystallisirt werden, um farblos zu werden. Die Mutterlauge, aus welcher sie sich ansetzen, ist schwarz. Um die Citronensäure zu benutzen, die noch in ihr vorhanden ist, wird sie mit Wasser verdünnt und wie der Citronensaft mit Kreide behandelt.

Fourcroy machte den Vorschlag, den citronensauren Kalk im Vaterlande der Citronen zu verfertigen und ihn von da in andere Länder zu versenden. Ein Engländer versuchte diesen Vorschlag in Sicilien auszuführen, und bereitete im Jahre 1809 und 1810 ungefähr 500,000 Pf. citronensauren Kalk. Indessen machte die Untauglichkeit der Einwohner zur Arbeit den Gewinn davon unbedeutend. Die Jahreszeit erschwerte das Trockenen des citronensauren Kalks, und da er nicht ganz trocken geworden war, erhitzte er sich nach dem Einpacken. Die Fabrikanten mufsten die Kreide und die Fässer, die in Sicilien nicht gemacht werden konnten, von England kommen lassen, und wahrscheinlich hat die ganze Einrichtung keinen Bestand gehabt.

Man hat vorgeschlagen, den Citronensaft mit einem Alkali zu sättigen, und sodann mit Bleiessig zu fällen; allein der Citronensaft enthält, aufser der Citronensäure, auch Apfelsäure, Gummi und Extraktivstoff, welche sämmtlich vom Bleizucker niedergeschlagen werden, so

dafs man auf diese Weise keine reine Säure erhalten kann.

Die Krystalle der Citronensäure sind in der Luft unveränderlich und haben einen scharfen, fast beifsend sauren Geschmack. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und fangen bei einer noch höheren Temperatur an zerlegt zu werden, wobei sie gelb oder braun werden, und ein syrupdickes, ganz saures Liquidum bilden, welches nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die krystallisirte Citronensäure kann also ihres ganzen Wassergehalts ohne Zersetzung nicht beraubt werden, und ist daher in wasserfreiem Zustande unbekannt. Sie enthält 18 Procent Wasser, wovon die Hälfte bei niedrigen Hitzgraden, d. h. etwa bei $+28°$ bis $35°$, in trockener Luft ausgetrieben werden kann, wobei die Säure zu einem Mehle zerfällt. — Die Citronensäure weicht in ihrem Wassergehalte von der Analogie mit anderen Säuren ab, bei welchen das Wasser eben so viel Sauerstoff enthält, als irgend eine Basis, durch welche die Säure neutralisirt wird. Bei der Citronensäure tritt nämlich der Fall ein, dafs die mit ihr sich verbindenden übrigen Oxyde nur $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff, als diese Säure, enthalten, wogegen das Wasser in der krystallisirten Säure $\frac{1}{3}$ und in der fatiscirten nur $\frac{1}{6}$ so viel Sauerstoff, als die Säure enthält.

Bei der Destillation giebt die Citronensäure eine eigene brenzliche Säure, Wasser, brenzliches Oel, Essig, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Durch Schwefelsäure wird sie in Essig, durch Salpetersäure aber, wenn diese in grofser Menge zugesetzt wird, beim Kochen ganz langsam in Oxalsäure umgewandelt; in geringerer Menge greift die Salpetersäure sie nicht an.

100 Theile Citronensäure erfordern 75 Theile kaltes und 50 Theile kochendes Wasser zur völligen Auflösung. Mit vielem Wasser verdünnt, hat diese Auflösung einen angenehm sauren Geschmack, kann aber nicht lange aufbewahrt werden, sondern fängt bald an sich zu zersetzen.

Die

Die Citronensäure wird, in Ermangelung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonade gebraucht. 2 bis 4 Theile Citronensäure, mit etwas Zucker und Citronenöl versetzt, geben 900 Theilen Wasser einen angenehmen, erfrischenden Geschmack.

Die Citronensäure besteht aus 41,49 Theilen Kohlenstoff, 3,43 Theilen Wasserstoff und 55,08 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 13,77.

Die brenzliche Citronensäure wurde von Lassaigne entdeckt. Sie wird erhalten, wenn krystallisirte Citronensäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Man erhält dabei ein schweres, brenzliches Oel und ein saures, darüber schwimmendes Wasser. Das Oel enthält sehr viel Säure, welche entweder durch Auswaschen mit vielem Wasser oder durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, oder mit Wasser und kohlensaurem Kalk ausgezogen werden kann. Man reinigt die Säure so, daſs die braune Auflösung, nachdem sie mit Alkali oder Kalk gesättigt worden ist, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, worauf man das Bleisalz auswäscht, mit Wasser anrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Die Säure krystallisirt in feinen, zusammengewachsenen Nadeln. Diese Säure wird theilweise zersetzt, wenn man sie zu sublimiren versucht, und theilweise unzersetzt verflüchtigt. 1 Th. Säure ist in 3 Th. Wasser von +10° auflöslich, und diese Auflösung hat einen scharf sauren Geschmack. Diese Säure ist auch in Alkohol auflöslich. Sie unterscheidet sich von der Citronensäure dadurch, daſs sie mit den meisten Salzbasen auflösliche Salze giebt, und nur die Salze von Bleioxyd und Quecksilberoxydul fällt. Lassaigne hat versucht, die Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure zu bestimmen. Er fand darin 47,5 Kohlenstoff, 43,5 Sauerstoff und 9 Wasserstoff; aber die Sättigungscapacität fiel für verschiedene Basen verschieden aus, z. B. für Bleioxyd 7,38, für Baryterde 13,14, und für Kalkerde 54,3, —

Umstände, welche zeigen, daſs diese analytischen Resultate keine Glaubwürdigkeit verdienen.

4. Apfelsäure.

Diese Säure wurde zugleich mit der Citronensäure von Scheele, bei seinen Untersuchungen der sauren Pflanzensäfte, entdeckt. Sie findet sich am häufigsten im Safte unreifer saurer Aepfel, in den Berberisbeeren, Schlehen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, mit sehr wenig Citronensäure verbunden. Zu gleichen Theilen mit Citronensäure ist sie enthalten in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, der Frucht des Weiſsdorns, in den Kirschen, Moltbeeren, Erdbeeren und Himbeeren. In Verbindung mit Ameisensäure findet sie sich in den Ameisen, und mit Kalk in den meisten Pflanzensäften.

Um die Apfelsäure zu gewinnen, sättiget man Aepfelsaft mit kohlensaurem Kali, filtrirt das gesättigte Salz und fällt es mit Bleizucker, wobei das Blei sich mit der Apfelsäure vereiniget und sich mit ihr niederschlägt. Das apfelsaure Blei wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei die Apfelsäure sich abscheidet und dann durch Abdampfung concentrirt werden kann. Auch kann man sie erhalten, wenn man den Saft des Hauslauchs (*Sempervivum tectorum*), welcher sehr viel apfelsauren Kalk enthält, mit Bleizucker niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt. Die beste Art, die Apfelsäure rein und in hinlänglicher Menge zu erhalten, wurde vor einigen Jahren von Donovan erfunden. Man sammelt gefrorene Vogelbeeren ein, preſst den Saft aus ihnen aus, kocht diesen wie gewöhnlich auf, klärt ihn mit etwas Hausenblase, und digerirt ihn dann mit kohlensaurem Blei, welches in kleinen Gaben zugesetzt wird, so lange, als noch ein Aufschäumen entsteht. Dabei bildet sich apfelsaures Blei, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und zum gröſsten Theile ungelöst bleibt, und wovon das wenige Aufgelöste beim Erkalten sich wieder absetzt. Dieses erhaltene apfelsaure Bleioxyd

wird einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, um den etwa noch zurückgebliebenen Vogelbeersaft davon zu entfernen. Man kocht es hierauf mit destillirtem Wasser und filtrirt die Lösung, sobald sie gesättiget ist, noch kochend heiſs, woraus nachher beim Erkalten das Bleisalz in weiſsen, silberglänzenden Schuppen anschieſst. Das Ungelöste kocht man mit einer neuen Portion Wasser und läſst es erkalten. Die erste Solution, aus welcher sich die Krystalle bereits abgesetzt haben, ist gewöhnlich etwas gelblich und wird daher weggegossen; die andere hingegen ist farblos und wird zu Auflösung neuer Gaben des noch nicht aufgelösten Salzes benutzt, um das Salz nicht verloren gehen zu lassen, welches nach jedem Anschieſsen in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um die erzeugten Krystalle recht vollkommen rein zu erhalten, müssen sie noch einmal umkrystallisirt und deshalb in kochend heiſsem Wasser aufgelöst werden, wobei man wohl in Acht nehmen muſs, daſs man nicht zuviel Salz auf einmal in das kochende Wasser bringt, weil das Ungelöste sonst auf dem Boden des Gefäſses schmilzt, sich an das Glas fest ansetzt und bei verstärkter Hitze leicht braun werden kann.

Das erhaltene Bleisalz wird nachher zu einem feinen Pulver gerieben, und mit Wasser vermengt, in welches man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Man erhält dadurch Schwefelblei, die Apfelsäure aber wird im Wasser gelöst und kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme daraus gewonnen werden. Zuletzt bildet sich ein gelblicher Syrup, welcher krystallisirt. Die krystallisirte Apfelsäure wird bei der Destillation zersetzt, und giebt dabei weiſse Nadeln und eine saure Flüssigkeit, mit Hinterlassung von viel Kohle.

Man hat vermuthet, daſs die Apfelsäure auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gebildet werde, wenn man nämlich Zucker mit einem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, welche vorher mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt worden, übergieſst und die Masse so lange digerirt, bis sie eine gelbliche Farbe an-

38 *

nimmt. Sie wird hierauf mit Kalkerde gesättiget und die gesättigte Flüssigkeit sodann mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd versetzt, welches apfelsaures Bleioxyd niederschlägt, welches nach dem Auswaschen, auf die oben angegebene Weise, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt werden kann. Allein weder die auf diese Weise gewonnene Apfelsäure, noch das Bleisalz, haben mit dem vorher beschriebenen gleiche Eigenschaften, so daſs es wohl möglich ist, daſs beide nicht einerlei Säuren sind. Die aus Zucker bereitete kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zu einer Art von Firniſs zusammen, der beim Erhitzen zerlegt wird, sich aufbläht, einen stickenden Rauch, wie gebrannter Zucker, von sich giebt, und eine Menge von einer blättrigen Kohle zurückläſst. Wenn man sie in Wasser auflöst und sich selbst überläſst, wird sie zerstört und geht sowohl in die geistige als in die saure Gährung über. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so giebt sie Oxalsäure, und wenn durch neuen Zusatz von Salpetersäure keine Oxalsäure mehr erhalten werden kann, bleibt eine starke, mit Salpetersäure gemengte Säure zurück, die beim Abdampfen einen dicken Syrup bildet, welcher keine Krystalle giebt. Diese Säure ist keine Apfelsäure und ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Bouillon-la-Grange glaubte bewiesen zu haben, daſs die Apfelsäure nichts anderes als eine Verbindung der Essigsäure mit einem extraktartigen Stoffe sei; dieſs ist jedoch durch neuere Versuche widerlegt worden. Donovan, welcher den Unterschied zwischen dem aus Vogelbeersafte bereiteten und dem aus Zucker mit Salpetersäure gewonnenen apfelsauren Bleie auffand, glaubte eine neue Säure entdeckt zu haben, die er *Acidum sorbicum* — Vogelbeersäure — nannte; allein Braconnot zeigte, daſs diese Säure Apfelsäure sei, und Vogel fand, daſs die aus Zucker bereitete Säure mit der Apfelsäure nicht einerlei sei. Die aus Zucker gezogene Säure verdient daher eine neue Untersuchung.

Man hat sie für eine Abänderung der Citronensäure

ansehen wollen, von welcher sie sich gleichwohl durch ihre Unkrystallisirbarkeit, so wie durch ihr Verhalten zur Kalkerde unterscheidet. Sie giebt damit ein im Wasser lösliches Salz, welches mit einem kleinen Ueberschusse von Säure sich leicht auflöst, und vom Alkohol niedergeschlagen wird, wodurch sie sich zugleich von allen anderen vegetabilischen Säuren unterscheidet.

Man hat verschiedene Versuche angestellt, um sowohl die Zusammensetzung, als die Sättigungscapacität der Apfelsäure zu bestimmen, ohne indeſs ganz zuverlässige Resultate zu erhalten. Aus Braconnots Versuchen scheint hervorzugehen, daſs ihre Sättigungscapacität in den neutralen Salzen 15,4 ist, und daſs sie Salze mit Ueberschuſs an Säure in zwei Verhältnissen giebt, in welchen die Sättigungscapacität 10,26 und 5,13 ist.

Brenzliche Säuren der Apfelsäure. Wird die Apfelsäure für sich destillirt, so giebt sie zwei brenzliche Säuren, von welchen die eine in flüssiger Gestalt überdestillirt, und die andere sich im Retortenhalse sublimirt. Sie wurden von Braconnot entdeckt und später von Lassaigne weiter untersucht, sind aber dessen ungeachtet noch zu wenig untersucht, als daſs man sagen könnte, sie seien ordentlich bekannt.

Wird reine und trockene Apfelsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte destillirt, so schmilzt die Säure, wird dunkel an Farbe, bläht sich auf, es destillirt eine farblose Flüssigkeit über, und gegen das Ende der Operation sublimiren sich im Gewölbe der Retorte weiſse, feine und lange Nadeln. In der Retorte bleibt endlich viele, voluminöse Kohle zurück. Die überdestillirte flüssige Säure hat den Namen brenzliche Apfelsäure erhalten. Sie hat einen ausgezeichnet scharfen, sauren Geschmack. Bis zur Hälfte ihres Volums abgedampft und erkalten gelassen, setzt sich daraus die Säure in prismatischen Krystallen ab. Die krystallisirte Säure verändert sich nicht an der Luft. Bei +47°,5 schmilzt sie, und gestehet wieder beim Erkalten zu einer strahligen Masse von Perlenmutterglanz. Bei einer noch höheren Tempe-

ratur wird ein Theil davon zersetzt und ein anderer sublimirt sich in feinen Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, giebt sie einen weifsen, erstickenden, sauren Rauch. Diese Säure ist sowohl in Alkohol als Wasser auflöslich. Bei + 10° bedarf sie zweimal ihr Gewicht Wasser, um aufgelöst zu werden. Nach einem von Lassaigne angestellten, analytischen Versuche mit dem Salze, welches diese Säure mit Baryterde giebt, würde ihre Sättigungscapacität 19,48 sein. Die Salze, welche sie mit anderen Basen giebt, sind durchaus von denen verschieden, welche die Apfelsäure liefert.

Das Sublimat, welches gegen das Ende der Destillation der Apfelsäure erhalten wird, ist, nach Lassaigne, wieder eine andere Säure, welche sich wesentlich dadurch von der vorhergehenden unterscheidet, dafs sie bei + 12° bis 212mal ihr Gewicht Wasser zur Auflösung bedarf. Mit Kalk und Baryt scheint sie lösliche Salze zu geben; essigsaures Bleioxyd fällt sie dagegen in weifsen Flocken, welche in einem Ueberschusse von Säure auflöslich zu sein scheinen. Sie fällt neutrales schwefelsaures Eisenoxyd rostfarben und trübt salpetersaures Silberoxyd, — Eigenschaften, welche veranlassen, dieselbe mit der Modification der Benzoësäure zu vergleichen, welche bei Destillation von Talg und fetten Oelen erhalten wird.

5. Benzoësäure.

Diese Säure hat ihren Namen vom Benzoëharz, aus welchem man sie am vortheilhaftesten erhält. Sie wurde schon 1608 von Blaise de Vigenere unter dem Namen der Benzoëblumen beschrieben; sie findet sich in verschiedenen Pflanzenstoffen, z. B. im peruanischen und Tolu-Balsam, im Styrax, in der Vanille, dem Zimmet, Kalmus, der Birkenrinde, so wie im Urine der Pferde, Kameele, des Rindviehes und anderer Thierarten.

Man gewinnt sie aus dem Benzoëharze auf die Weise, dafs man z. B. 10 Loth ausgesuchtes Benzoëharz ganz fein pulvert und mit 1 Loth reinem kohlensauren Kali in ½ Nöfsel

Wasser kocht. Da das Harz allmählich schmilzt und zusammenbäckt, dadurch aber die Einwirkung der Lauge auf das Innere des Harzkuchens verhindert wird, so muſs man es dann erkalten lassen, das Harz herausnehmen und von neuem pulvern, darauf wieder gelinde in der Lauge kochen, bis es wiederum zusammenbäckt, und dieses Verfahren von neuem 2 bis 3mal wiederholen. Die Lauge, welche anfangs bräunlichgelb und trübe ist, wird zuletzt klar und beinahe farblos. Sie enthält nunmehr benzoësaures Kali, aus welchem die Benzoësäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden wird, die man tropfenweise so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist die Benzöesäure; sie wird auf das Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen; 10 Loth Benzoëharz geben $1\frac{1}{4}$ Loth Säure.

Wenn man zu diesem Versuche mehr Alkali nimmt, als zur Sättigung der Säure gerade erforderlich ist, so löst das überschüssige Alkali eine Menge Harz auf, welches sich mit der Säure niederschlägt, und ihr eine gelbe oder bräunliche Farbe giebt.

Man kann auch die Benzoësäure durch Kochen des Harzes im Wasser erhalten; oder wenn man das Harz in einen hohen Tiegel legt, über welchen man eine Papiertüte steckt, während man ein schwaches Kohlenfeuer um den Tiegel herum macht. Die Säure sublimirt sich dabei, und legt sich in glänzenden Nadeln an das Papier an. Allein keine von den beiden Verfahrungsarten belohnt die Mühe.

Die gewonnene Säure ist übrigens noch nicht rein, sondern enthält noch einen flüchtigen Stoff von angenehmen, vanilleähnlichem Geruche, und einen kleinen Antheil von Harz. Von dem letztern wird sie durch Sublimation in einem Glaskolben bei gelinder Wärme befreit. Man stellt den Kolben etwas schief, weil die sublimirte Säure sonst leicht wieder niederfällt, und wenn das Glas mit einem Schnee von glänzenden Krystallblättchen und Nadeln erfüllt ist, läſst man es abkühlen, nimmt das Sublimat heraus und erhitzt dann die auf dem Boden er-

starrte Masse von neuem. Es ist dazu so wenig Hitze erforderlich, dafs grofse Portionen Säure über einem Feuer von 3 bis 4 kleinen Kohlen sublimirt werden können.

Der riechende Stoff hängt der sublimirten Säure sehr hartnäckig an; allein diese Verunreinigung ist von keiner Bedeutung. Man kann ihn indessen gänzlich entfernen, wenn man die Säure mit Alkali sättiget, das Salz im Wasser auflöst, die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt und die Benzoësäure wieder mit Schwefelsäure fällt.

Aus abgedampftem Urin vom Rindvieh oder aus Düngerjauche kann die Benzoësäure durch Salzsäure niedergeschlagen werden. Sie hat dann einen unangenehmen Geruch, von welchem sie aber ebenfalls durch Kochen mit Kohlenpulver grofsentheils befreit werden kann. Wenn Talg oder Fett destillirt wird, bekommt man ein schmieriges, brenzliches Oel, welches beim Kochen mit grob gepulverter Kreide oder Marmor benzoësauren Kalk giebt, aus welchem man die Säure durch Salzsäure niederschlagen kann; allein sie enthält einen brenzlichen Stoff, wovon sie nur schwer zu reinigen ist, und welcher macht, dafs sie die Silber-, Blei- und Quecksilbersalze niederschlägt. Sättiget man die Säure mit Alkali und löst dann das eingetrocknete Salz in wasserfreiem Alkohol auf, so erhält man ein, einigermafsen reines benzoësaures Kali. Man hielt diese Säure früherhin für eine eigene Säure, und nannte sie Fettsäure. Sie wird durch die zerstörende Einwirkung des Wärmestoffs auf das Fett gebildet.

Die natürliche Farbe der Benzoësäure ist die weifse, und wenn sie in's Gelbe oder Braune fällt, so ist diefs ein Merkmal von einer bedeutenden Beimengung von Harz. Sie krystallisirt in nadelförmigen oder schuppigen, elastischen Krystallen, und ist in der Luft völlig unveränderlich; sie hat einen schwach säuerlichen Geschmack, der aber im Halse ein eigenes scharfes und brennendes Nachgefühl erregt. Die Benzoësäure vereiniget sich nicht mit dem Wasser, und in ihren Krystallen ist sie frei von allen Verbindungen enthalten. Im reinen Zustande hat sie keinen Geruch; im Allgemeinen aber behält sie hart-

näckig Theile desjenigen Körpers an sich, aus welchem sie bereitet worden ist, und nimmt mehr oder minder den Geruch davon an. Die aus Benzoë bereitete riecht, wie gesagt, nach Vanille.

In der Wärme schmilzt sie leicht und sublimirt sich bei gelinder Hitze. Ein kleiner Theil davon wird dabei zerlegt. Mit Sand gemengt und erhitzt, wird sie beinahe gänzlich zerlegt und giebt mehr brennbares Gas, als irgend ein anderer Pflanzenstoff. Im offenen Tiegel geschmolzen, läſst sie sich mit einem glühenden Eisen, mit einem angezündeten Spahne, oder einem elektrischen Funken entzünden. Der Rauch von verflüchtigter Benzoësäure hat einen stechenden Geruch, der zum Husten reizt und die Augen angreift. Im kochenden Wasser löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und eine concentrirte Lösung derselben erstarrt beim Erkalten zu einer weiſsen, fettähnlichen Masse. Sie besteht aus kleinen nadelförmigen Krystallen, aus welchen man die übrige Auflösung herauspressen kann. 1 Theil Benzoësäure erfordert 200 Theile kaltes Wasser zu seiner völligen Auflösung. Sie wird leichter vom Alkohol als vom Wasser gelöst, wird aber aus jenem durch Wasser nicht gefällt, wenn die Säure frei vom Harze war. Die mit Harz verunreinigte Säure giebt, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, eine groſse Menge Blausäure, und die zurückbleibende Säure hat einen bitterlichen galleartigen Geschmack angenommen.

Die reine Benzoësäure wird in der Schwefel- und Salpetersäure ohne Veränderung aufgelöst. Sie besteht aus 75,05 Theilen Kohlenstoff, 5,12 Wasserstoff und 19,93 Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist 6,64, oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts.

6. Galläpfelsäure.

Diese Säure war Scheele's letzte Entdeckung. Sie findet sich in den meisten zusammenziehenden Vegetabilien, vorzüglich aber in den Galläpfeln, verbunden mit einem eigenen Stoffe, der wegen seiner Eigenschaft, Häute

zu gerben, den Namen des Gerbestoffs bekommen hat. Sie läßt sich von diesem Stoffe sehr schwierig trennen, und ihre Zusammensetzung beruht auf so schwachen Verwandtschaften, daß sie während der Versuche leicht zerlegt wird. Sie wird aus den Galläpfeln auf folgende Weise bereitet:

a) Scheele gewann sie dadurch, daß er einen Aufguß von Galläpfeln in einem locker bedeckten Gefäße stehen und verschimmeln ließ; nach einigen Monaten hatten sich zwischen dem Schimmel eine große Menge Krystalle abgesetzt, die er in kochendheißem Wasser wieder auflöste und der Reinigung wegen nochmals krystallisiren ließ. Diese Bereitungsart erfordert viele Zeit, giebt übrigens aber reiche Ausbeute.

b) Nach Richter werden 1½ Pfund gestoßene Galläpfel in kaltem Wasser eingeweicht und fleißig umgerührt. Nach 24 Stunden wird das Aufgelöste durchgepreßt, auf das Galläpfelpulver frisches Wasser gegossen, und dasselbe nach dem Weichen wieder ausgedrückt. Die erhaltene braune Lösung wird bei gelinder Wärme bis zur trocknen Masse abgedampft, wodurch man eine mürbe, glänzende, dunkelbraune Masse erhält, die aus Säure, Gerbestoff und vegetabilischen Extraktivstoff besteht. Sie wird fein gepulvert und mit wasserfreiem Alkohol übergossen, dessen specifisches Gewicht nicht über 0,791 gehen darf. (Nimmt man gewöhnlichen *Spiritus vini rectificatissimus* der Officinen, so wird die ganze Masse aufgelöst.) Der Alkohol löst beinahe nur die Galläpfelsäure auf und färbt sich davon strohgelb; man destillirt dann den Alkohol größtentheils ab, löst den Rückstand in kochendheißem Wasser auf, und dampft ihn zur Krystallisation ab. Die Krystalle, welche zuletzt zur Krystallisation anschießen, sind etwas gefärbt, können aber durch Abwaschen mit kaltem Wasser fast ganz farblos gemacht werden. Ein Pfund Galläpfelpulver giebt auf diese Weise 1⅛ Loth Säure.

c) Braconnot giebt folgendes Verfahren an: Man feuchtet das Pulver von Galläpfeln mit Wasser an und

läſst es auf einer +20° bis 25° warmen Stelle einen Monat lang stehen, während man es immer wieder anfeuchtet, wenn es trocken zu werden anfängt. Die Masse schwillt dabei auf und schimmelt. Nach Verlauf eines Monats wird die darin befindliche braune Flüssigkeit ausgedrückt, das Ausgedrückte mit Wasser gekocht und beim Filtriren ausgepreſst. Die Lösung giebt beim Abkühlen eine graulichgelbe, krystallisirte Galläpfelsäure, welche man durch Kochen mit 8 Theilen Wasser und $\frac{1}{8}$ thierischer Kohle dahin bringen kann, daſs sie beim Erkalten farblose Krystalle giebt.

d) Humphry Davy schlägt vor, einen Aufguſs von Galläpfeln mit kohlensaurem Baryt zu digeriren. Die Baryterde vertheilt sich zwischen der Galläpfelsäure und dem Gerbestoff. Der galläpfelsaure Baryt löst sich mit grüner Farbe auf, und der gerbestoffhaltige fällt zu Boden. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure gemengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; der dadurch gefällte schwefelsaure Baryt wird abgesondert, und die rückständige Lösung, welche die Galläpfelsäure enthält, zum Krystallisiren abgedampft. Die erhaltenen Krystalle sind jedoch nicht weiſs. — Man hat noch mehrere Arten, die Galläpfelsäure zu bereiten, die ich aber übergehe.

Die durch diese Prozesse erhaltene Säure ist indessen nicht rein, sondern enthält einen nicht unbedeutenden Antheil Gerbestoff chemisch gebunden, von welchem sie durch Destillation befreit werden muſs. Die Galläpfelsäure sublimirt sich dabei und setzt sich, in Gestalt einer schneeweiſsen, auf dem Bruche blättrichten, krystallinischen Masse, im Retortenhalse an. Auf dem Boden bleibt eine braune Masse zurück, an welcher man in den meisten Fällen die Kennzeichen des Gerbestoffs wiederfindet. Die sublimirte Säure enthält kein Wasser, schmeckt bitter, röthet das Lackmuspapier nicht im mindesten, und löst sich im Wasser leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Die unreine Säure, wie sie vor dem Sublimiren ist, hat im Gegentheil einen säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack. Sie wird in 3 Theilen kochendem Wasser

und in 24 Theilen kaltem Wasser aufgelöst. Der kochende Alkohol löst gleiche Theile, der kalte hingegen nimmt nur $\frac{1}{4}$ davon auf. Eine Auflösung in Wasser wird leicht zerstört, schimmelt und setzt Schleim ab. Durch vorsichtige Erhitzung kann die Säure aus trockenen Galläpfeln sublimirt werden; allein der geringste Antheil brenzliches Oel verdirbt sie. Durch Schwefelsäure wird sie zerstört und in Essig umgewandelt. Die Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

Sie giebt mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden eigene Salze; doch wird ihre Zusammensetzung zum Theil durch die ätzenden Alkalien zerstört, wenn man diese in gröſserer Menge zusetzt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist. Man erhält die galläpfelsauren Salze am besten, wenn man kohlensaure Basen in Galläpfelsäure auflöst. Die Auflösung, die, wenn sie mit farbloser Säure gemacht worden, ebenfalls ungefärbt ist, nimmt nach und nach in der Luft eine grüne Farbe an, die bisweilen in's Blaue oder Braune übergeht. Will man daher diese Verbindungen in fester Gestalt farblos haben, so muſs man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunsten.

Die merkwürdigste Eigenschaft der Galläpfelsäure ist die, welche sie mit dem Gerbestoffe gemein hat, daſs sie mit Eisenoxyd schwarze Verbindungen giebt. Unsere gewöhnliche Tinte ist eine Verbindung von Eisenoxyd, Schwefelsäure, Galläpfelsäure und Gerbestoff.

Man hat den Gerbestoff und die Galläpfelsäure für einerlei Körper gehalten; sie unterscheiden sich jedoch sowohl durch ihre Eigenschaft als durch ihre Zusammensetzung. Chevreul hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daſs die Galläpfelsäure in den Galläpfeln und im Allgemeinen in allen adstringirenden Pflanzen, welche Eisensalze schwarz färben, darin als ein Bestandtheil des Gerbestoffs enthalten sei, in Folge dessen alle Versuche, sie abzuscheiden, darauf gerichtet sein müssen, die vegetabilische Materie, womit sie im Gerbestoff verbunden ist, abzuscheiden oder zu zerstören. Scheeles und Bra-

connots Methoden, bei welchen die mit der Galläpfelsäure verbundene Materie durch den Einfluſs der Luft schneller zersetzt wird, als die Säure selbst, liefern daher die gröſste Menge der letzteren; aber die Säure, welche auf diese Art erhalten wird, ist indessen nichts anderes als eine Verbindung von Galläpfelsäure mit derselben Materie, und reagirt, in dem Grade, als diese Materie abgeschieden wird, weniger stark sauer, so daſs der Gerbestoff stärker als die krystallisirte Säure reagirt; und die sublimirte Säure reagirt gar nicht mehr. Hieraus entstehen die vielen verschiedenen Angaben, welche man von verschiedenen Verfassern über diesen Gegenstand findet. In der organischen Chemie werde ich bei Beschreibung des Gerbestoffs Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen.

Die Galläpfelsäure besteht aus 57,26 Theilen Kohlenstoff, 4,73 Theilen Wasserstoff und 38,01 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität beträgt 12,67 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts. Ihre Verwandtschaften sind äuſserst schwach.

7. Schleimsäure.

Diese Säure wurde im Jahr 1780 von Scheele entdeckt. Man erhält sie aus Gummi, wenn dasselbe mit Salpetersäure behandelt wird; daher hat sie den Namen Schleimsäure bekommen. Sie läſst sich aber auch aus Milchzucker gewinnen, und deshalb nannte sie Scheele Milchzuckersäure. Ein Theil arabisches Gummi wird mit 2 Theilen nicht zu starker Salpetersäure, oder 1 Theil Milchzucker mit 6 Theilen Salpetersäure digerirt, bis die Gasentwickelung abzunehmen anfängt. Beim Erkalten fällt ein weiſses Pulver zu Boden, welches auf das Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Dieses Pulver ist die Schleimsäure. Durch Digestion mit frischer Salpetersäure kann man aus der Lösung noch etwas mehr Schleimsäure erhalten; dann aber erhält man durch Abdunsten Oxalsäure, und zuletzt bleibt eine für

unreine Apfelsäure gehaltene Säure zurück. Laugier giebt an, daſs die aus Gummi bereitete Schleimsäure theils schleimsauren, theils oxalsauren Kalk enthalte, wovon man sie befreien könne, wenn man sie erst mit verdünnter Salpetersäure digerire, dann in kochendheiſsem Wasser auflöse, filtrire und sich absetzen lasse.

Die Schleimsäure hat einen schwachsauren Geschmack, dem des *Cremor tartari* nicht unähnlich; sie ist weiſs, pulverartig, fast unlöslich im kalten Wasser, kann aber in 60 Theilen kochendem Wasser aufgelöst werden. Beim Abkühlen dieser Lösung schlägt sich $\frac{1}{4}$ der aufgelösten Säure als ein weiſses, feines, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird durch Destillation zerlegt, und giebt eine eigene brenzliche Säure. Wenn man eine kochendheiſse gesättigte Auflösung von Schleimsäure schnell bis zur Trockenheit abdunstet, so wird sie gelblichbraun, und man erhält eine zähe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse, die schärfer sauer als die Schleimsäure, die aber weder Apfel- noch Weinsäure ist, und deren Natur man noch nicht untersucht hat.

Die Schleimsäure besteht aus 34,39 Theilen Kohlenstoff, 4,73 Theilen Wasserstoff und 60,88 Theilen Sauerstoff. Sie kommt also in ihrer Zusammensetzung der Weinsäure sehr nahe. Ihre Sättigungscapacität ist 7,61 oder $\frac{1}{8}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Brenzliche Schleimsäure. Die Schleimsäure wird bei der trockenen Destillation zerlegt und giebt ein brenzliches saures Wasser, nebst einigen Krystallchen im Retortenhalse. Scheele, welcher dieſs zuerst bemerkte, verglich das Sublimat mit der Benzoë- oder Bernsteinsäure. Tromsdorf glaubte gefunden zu haben, daſs es wirklich Benzoësäure sei, bis endlich Houton-Labillardiere entdeckte, daſs es eine eigene Säure ausmache, welche er *Acide pyromucique*, brenzliche Schleimsäure, nannte. Man erhält dieselbe, wenn man die Krystalle in dem braunen Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren abdampft; die Krystalle sind braun. Man reiniget sie durch Umdestilliren in einer Retorte mit

Vorlage, bei einer Temperatur von höchstens 130° bis 140°. Das Sublimat ist noch etwas gelblich und in der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück. Durch abermaliges Auflösen im Wasser und Umkrystallisiren erhält man die Säure farblos.

150 Theile Schleimsäure geben 8 bis 10 Theile der reinen brenzlichen Säure. Diese Säure ist farb- und geruchlos, hat einen scharf sauren Geschmack, schmilzt bei + 130°, und wird bei einer, wenige Grade höheren Temperatur in Gestalt von Tropfen sublimirt, die nachher zu einer mit Krystallnadeln bedeckten krystallinischen Masse erstarren. Im offenen Feuer verfliegt sie und giebt stechende saure Dämpfe; ist aber in der Luft unveränderlich. 1 Theil davon löst sich in 26 Theilen Wasser von + 15°; sie ist aber in kochendheiſsem Wasser viel leichter löslich, und schieſst beim Erkalten in länglichen Blättchen an, die einander nach allen Richtungen durchkreuzen. Im Alkohol ist sie leichter löslich als im Wasser.

Sie besteht nach Houton-Labillardiere's Analyse aus 52,118 Theilen Kohlenstoff, 2,111 Theilen Wasserstoff und 45,806 Theilen Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität beträgt 7,635 oder $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts. Sie giebt im Allgemeinen leichtlösliche Salze, und die Metallsalze, welche durch sie gefällt werden können, sind bloſs die Eisenoxydsalze, Quecksilberoxydulsalze und die Zinnoxydsalze. Diese Säure könnte statt der kostbaren Bernsteinsäure dazu benutzt werden, das Eisenoxyd aus seinen Verbindungen niederzuschlagen.

8. Ameisensäure.

Wenn man die Ameisen reizt, so spritzen sie eine eigene scharfe saure Flüssigkeit von sich, die einen eigenthümlichen, stechenden, angenehmen Geruch und einen sauren, beinahe beiſsenden Geschmack besitzt. Diese Feuchtigkeit besteht aus einer nicht flüchtigen Säure, der Apfelsäure und einer eigenen flüchtigen Säure, die man Ameisensäure nennt.

Man gewinnt sie auf die Weise, daſs man eine Parthie Ameisen mit einer doppelten Menge Wasser in einer Destillirblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn so lange destillirt, bis das Uebergehende anfängt brenzlich zu werden. Auf der erhaltenen Säure schwimmt zuweilen ein wenig Oel; dieses wird abgenommen und die Säure sodann mit reinem kohlensauren Kali gesättiget, das Salz aber abgedunstet. Dabei tritt ein Moment ein, wo das Salz sich flüssig erhält, ohne daſs etwas Wasser weiter abdampft; sogleich nimmt man es vom Feuer und läſst es unter beständigem Umrühren erkalten, wodurch ein weiſses Salzpulver erhalten wird, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. Dieses Salz wird mit $\frac{3}{5}$ seines Gewichts Schwefelsäure, von 1,84 specifischem Gewichte, die vorher mit etwas Wasser verdünnt worden, vermischt und destillirt, wobei die concentrirte Ameisensäure in die Vorlage übergeht. Ueberhaupt kann die Ameisensäure auf dieselbe Art, wie die Essigsäure concentrirt werden; doch sind auch dieselben Vorsichtsmaaſsregeln dabei zu beobachten, um die Verunreinigung durch schweflichte Säure zu verhüten.

Das, was mit den Ameisen zugleich in der Blase zurückbleibt, ist ein Gemenge von concentrirter Ameisen- und Apfelsäure, nebst einigen thierischen Stoffen von den Ameisen. Es wird filtrirt und ausgepreſst, und hierauf $\frac{1}{5}$ davon mit feingeriebenem Bleiweiſs oder kohlensaurem Bleioxyd digerirt, bis es einen süſsen Geschmack annimmt. Der übrige Theil der Säure wird mit einem kohlensauren Alkali oder mit Kreide gesättiget, und von der Bleiauflösung so lange etwas zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wodurch die Apfelsäure nebst den thierischen Stoffen vom Bleioxyd gefällt werden. Das dadurch gereinigte ameisensaure Salz wird nun bis zur Trockenheit abgedunstet und mit Schwefelsäure destillirt, wie oben angegeben worden ist.

G e h l e n giebt die Vorschrift, bei Bereitung der Ameisensäure die Ameisen zu stoſsen, mit etwas Wasser zu mengen und auszupressen. Die durchgegangene Flüssigkeit

sigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali im Ueberschusse gesättiget, hierauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange gemengt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche durch das Eisenoxyd von den organischen Stoffen befreit worden ist, mit Alkali genau gesättiget, zur trocknen Masse abgedampft und dieselbe dann mit Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Döbereiner hat die interessante Entdeckung gemacht, daſs die Ameisensäure künstlich hervorgebracht werden kann. Man erhält sie, wenn 1 Th. krystallisirte Weinsäure, $2\frac{1}{2}$ Th. gepulverter Braunstein (Mangansuperoxyd) und $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure von 1,85, die zuvor mit 2 bis 3mal ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, in einer geräumigen Retorte mit einander vermischt und gelinde erwärmt werden. Es entwickelt sich dabei viel kohlensaures Gas, und die Masse steigt deshalb gern über. Nachdem diese Gasentwickelung aufgehört hat, wird die Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat ist verdünnte Ameisensäure, welche durch Sättigung mit Alkali und durch Destillation des trockenen ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure concentrirt werden kann. Dieser Prozeſs läſst sich so erklären, daſs der Sauerstoff, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mangansuperoxyd im Entwickelungs-Augenblicke in Berührung mit der Weinsäure kommt, Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, bis endlich Ameisensäure übrig bleibt, welche dadurch nicht weiter verändert wird.

Die concentrirte Ameisensäure hat einen sauren, stechenden, angenehmen Geruch, ganz so, wie gereizte Ameisen. Sollte sie von schweflichter Säure verunreiniget sein, so wird sie durch Bleisuperoxyd auf dieselbe Weise, wie bei der Essigsäure angegeben worden, davon befreit. Sie ist farblos und weniger scharf sauer, als die Essigsäure. Man erhält sie nur im wasserhaltigen Zustande, und sie ist in isolirter Gestalt unbekannt. Ihr specifisches Gewicht im concentrirten Zustande ist, nach Gehlen, 1,1168,

und sie enthält 19⅗ Procent Wasser. Mischt man sie mit gleichen Theilen reinem Wasser, so wird ihr specifisches Gewicht 1,06, und mit noch 2mal so viel Wasser =1,0296.

Concentrirte Ameisensäure wird, wenn sie mit wasserfreier Schwefelsäure vermischt wird, nach Döbereiner, zersetzt, aus dem Grunde, weil die Bestandtheile der Ameisensäure, indem ihr die Schwefelsäure das chemisch gebundene Wasser entzieht, nicht mehr zusammenhalten können, sondern ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt wird. Indessen wenn der Wasserstoff der Säure zu Wasser oxydirt wird, so sollte nur Kohlenoxydgas entwickelt werden, wie man leicht aus der Zusammensetzung der Säure finden kann.

Fourcroy hielt die Ameisensäure für Essigsäure, die durch ein flüchtiges riechendes Oel verändert sei; allein durch die Versuche von Afzelius, Richter und Süersen ist es ausgemacht, dafs sie von der Essigsäure verschieden ist. Die Ameisensäure und Essigsäure von gleichem specifischen Gewichte neutralisiren ungleiche Mengen von Alkalien und Erden: die letztere mehr, als die erstere; allein die trockenen ameisensauren Salze enthalten weit mehr neutralisirende Basis, als die essigsauren Salze. Beiderlei Salze haben übrigens viele Aehnlichkeit mit einander, unterscheiden sich aber doch in etwas; so ist z. B. die essigsaure Talkerde in trockener Gestalt eine gummiähnliche Masse, die in der Luft feucht wird, dagegen die ameisensaure Talkerde bei langsamen Abdampfen in kleinen Krystallen anschiefst, die an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Bleioxyd ist ein leichtlösliches Salz, welches Krystallwasser enthält, und an der Luft verwittert; das ameisensaure Bleioxyd ist sehr schwerlöslich und enthält kein Krystallwasser. Der zuverlässige Unterschied beider liegt in ihrer Zusammensetzung. Die Ameisensäure besteht nämlich aus 32,54 Th. Kohlenstoff, 2,68 Th. Wasserstoff und 64,78 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist 21,53, oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Ameisensäure wird verschiedentlich in der Oeconomie und Medicin angewandt. Man erhält einen starken und wohlschmeckenden Ameisenessig, wenn man Ameisen in kochendheifsem Wasser ertränkt, und dieses mit Zusatz von mehreren Ameisen so lange digerirt, bis es den verlangten Grad von Säure angenommen hat. Ist der Ameisenessig zu schwach, so zersetzt er sich nach und nach von selbst, wie der gemeine Essig.

9. Bernsteinsäure.

Diese Säure erhält man durch Destillation des Bernsteins, eines fossilen Harzes, welches besonders auf den südöstlichen Küsten der Ostsee, vorzüglich im samländischen Kreise in Preufsen gefunden wird. Die Säure ist in dem Bernsteine nicht vorhanden, sondern wird während der Destillation gebildet.

Das Destilliren kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich fabrikmäfsig mit mehreren Pfunden auf einmal in eisernen Retorten. Der Bernstein giebt dabei zuerst ein gelbliches säuerliches Wasser, welches grofsentheils Essig ist; darauf kommt ein dünnes gelbliches Oel, nebst Kohlenwasserstoffgas und kohlensaurem Gas, zu deren Ableitung die Vorlage tubulirt sein mufs. Während dessen schiefsen zugleich im Retortenhalse und im oberen Theile der Vorlage gelbliche Krystalle an. Das Oel wird nach und nach brauner, und dann erzeugen sich keine Krystalle mehr. Zuletzt wird das Oel schwarz und dick wie Pech. Die im Retortenhalse befindlichen Krystalle sind Bernsteinsäure, die mit brenzlichem Oele verunreiniget ist. — Man erhält die Bernsteinsäure besonders häufig aus Fabriken, wo Bernstein zur Firnifsbereitung geröstet wird; denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwickelung der Säure aufhört, zur Auflösung im Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten. Man rechnet gewöhnlich auf jedes Pfund Bernstein ein Loth Bernsteinsäure. Nach Barths Angabe erhält man doppel

so viel Säure, wenn man den Bernstein pulvert, und bei der Destillation mit $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{16}$ Schwefelsäure und $\frac{1}{24}$ Wasser vermischt.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblich braun, und stark durch Oel verunreiniget, wovon sie sich schwer abscheiden läßt. Man löst sie in dem, bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Wasser auf und seiht sie durch feuchtes Papier, wodurch das mechanisch beigemengte Oel zurückgehalten wird. Die durchgeseihte braune Flüssigkeit reiniget man auf folgende Weise: *a)* Man digerirt sie mit animalischer Kohle, am besten mit solcher, die man bei der Berlinerblau-Bereitung erhält, filtrirt sie nachher, und läßt dann die durchgegangene ungefärbte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Dieses Verfahren reiniget jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem bloß die Farbe. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Daß die Säure durch Kochen mit Kohlenpulver ihrer Natur nach verändert werde, wie nach Fourcroy behauptet wird, ist ein Irrthum. — *b)* Die aufgelöste und wieder eingekochte Säure wird in einem Glaskolben sublimirt, jedoch bei möglichst geringer Hitze, so daß man nur eine Kohle nach der andern unterlegt. Man verfährt im Uebrigen dabei so, wie bei der Sublimation der Benzoësäure angegeben worden ist. Die erhaltene Säure ist schneeweiß und glänzend. — *c)* Die unreine Säure wird mit kohlensaurem Kali, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, gesättiget, das bernsteinsaure Kali darauf mit etwas wenigem von dem oben erwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgesüßt und getrocknet. 10 Theile bernsteinsaures Blei erfordern 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte, die vorher mit 20 bis 30mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Bei dieser Reinigungsart geht zwar

ein Theil der Säure selbst mit verloren, weil das bernsteinsaure Blei nicht völlig unlöslich im Wasser ist, allein man bekommt dafür die Säure vollkommen rein. — Man hat auch vorgeschlagen, die Bernsteinsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu reinigen, durch welche das Oel, die Säure aber nicht, zerstört wird; allein es entsteht dadurch eine neue Verunreinigung durch Oxal- und Apfelsäure.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten, durchscheinenden Krystallen. Diese Krystalle sind wasserhaltige Bernsteinsäure. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem, der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in dem bernsteinsauren Salze fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig und läfst sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist. Die mit Kohlenpulver gereinigte Säure enthält ein wenig Oel, welches sie bei der Destillation zurück läfst. 25 Theile kaltes und 3 Theile kochendheifses Wasser lösen 1 Theil Bernsteinsäure auf. Sie wird von kaltem Alkohol langsam, aber von $1\frac{1}{2}$ Theilen kochendem aufgelöst, und wird durch Schwefel- und Salpetersäure nicht zerstört.

Die bernsteinsauren Salze werden durch trockene Destillation zerlegt, und die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt. Die Bernsteinsäure besteht aus 48,12 Theilen Kohlenstoff, 3,97 Theilen Wasserstoff und 47,9 Theilen Sauerstoff. Die Sättigungscapacität derselben ist 15,87 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, kommt also der Essigsäure sehr nahe.

Sie wird in der Heilkunst als innerliches Heilmittel, in der Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan bei der Analyse eisenhaltiger Körper gebraucht.

Da diese Säure sehr theuer ist, so kommt sie im Handel oft verfälscht vor. Man macht sie nach aus Weinsteinsäure oder saurem schwefelsauren Kali, die mit Bernsteinöl befeuchtet werden. Man kann ihre Reinheit prüfen, wenn man sie in einem Löffel erhitzt, wo die reine Bernsteinsäure verfliegt, die verfälschte aber im erstern

Falle viele Kohle, im letztern saures, schwefelsaures Kali zurückläſst. Bisweilen besteht die verfälschte Säure auch aus Salmiak, welcher mit Bernsteinöl und etwas Salzsäure zusammengemengt ist. Diese verflüchtiget sich ebenfalls, giebt aber einen Geruch nach Ammoniak, wenn sie mit Kalk gemengt wird.

Ehe ich die vegetabilischen Säuren verlasse, will ich noch eine Vergleichung über die, in Gasform gedachten und nach relativen Maaſstheilen berechneten Bestandtheile derjenigen von diesen Säuren, welche bis jetzt genau analysirt worden sind, hier mittheilen, so wie es vorher bei der Salpetersäure und andern geschehen ist.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil derselben ist, dieser aber gewöhnlich nicht in Gasgestalt vorkommt, so muſs dessen Volumen durch Berechnung gefunden werden, indem man annimmt, daſs, wenn das Sauerstoffgas mit demjenigen Antheile von Kohlenstoff vereiniget, womit es Kohlenoxydgas bildet, sein Volumen gerade verdoppelt, das zugetretene Volumen dem gasförmigen Kohlenstoffe angehöre, dessen specifisches Gewicht hiernach ausgerechnet werden kann. Wir nehmen ferner an, daſs jede dieser Säuren so viele Maaſstheile Sauerstoff enthalte, als so viel Male ihr Sauerstoff ein Vielfaches ihrer Sättigungscapacität ist; wenn also z. B. ihr Sauerstoff dreimal so viel als ihre Sättigungscapacität beträgt, so nehmen wir 3 Volumina Sauerstoffgas in ihr an.

Hiernach ergiebt sich folgende Uebersicht:

	Sauerst.	Kohlenst.	Wasserst.
Oxalsäure	3	2	0
Ameisensäure	3	2	2
Bernsteinsäure	3	4	4
Essigsäure	3	4	6
Galläpfelsäure	2	6	6
Benzoësäure	3	15	12
Citronensäure	4	4	4
Weinsäure	5	4	5
Brenzl. Schleimsäure	6	18	4
Schleimsäure	8	6	10

Dabei ist zu bemerken, daſs diese Raumverhältnisse nicht bloſs Annäherungen, sondern die genauen Verhältnisse sind.

10. Honigsteinsäure.

Sie wurde im Jahre 1799 von Klaproth in einem sehr seltenen brennbaren Fossile entdeckt, welches seiner honiggelben Farbe wegen den Namen Honigstein erhalten hat, und worin sie zu 0,46 Gewichtstheilen enthalten ist. Der Honigstein enthält auſserdem noch 0,16 Thonerde und 0,38 Wasser. Man gewinnt die Säure durch wiederholtes Auslaugen in kochendheiſsem Wasser, aus welchem sie dann beim Erkalten in nadelförmigen oder kleinen, kurzen Krystallen anschieſst. Der mit Wasser ausgekochte Honigstein enthält indeſs noch einen Antheil Säure, welchen das Wasser nicht auszuziehen vermag. Man thut deshalb besser die Säure mit kohlensaurem Alkali auszuziehen, dessen Ueberschuſs dann mit Essigsäure gesättigt wird. Die Honigsteinsäure fällt man hierauf mit salzsaurem Baryt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Honigsteinsäure dann durch Abdampfung der Flüssigkeit krystallisirt. Diese Säure ist noch so wenig untersucht, daſs man kaum mit voller Sicherheit mehr davon sagen kann, als daſs sie da ist. Klaproth giebt darüber folgendes an: Sie hat einen süſslichsäuerlichen, hinterher aber bitterlichen Geschmack. Sie verflüchtiget sich auf erhitztem Glase, und giebt einen grauen Rauch, welcher die Nase wenig angreift. Sie wird von der Salpetersäure nicht verändert und giebt mit den alkalischen Erden schwerlösliche Salze. Sie zerlegt die essigsauren Salze, nicht aber die salpetersauren Salze, ausgenommen das salpetersaure Quecksilber.

Als Kennzeichen dieser Säure sind noch folgende anzuführen. Sie fällt den essigsauren Baryt und das essigsaure Blei mit weiſser Farbe, das salpetersaure Eisen mit isabellgelber, und das essigsaure Kupfer mit spahngrüner

Farbe. Die Salpetersäure löst alle diese Niederschläge auf. Salpetersaures Silber wird von der Honigsteinsäure nicht verändert.

11. Cyansäure.

Wir haben im Vorhergehenden (S. 292.) gesehen, daſs Kohlenstoff und Stickstoff, zu gleichem Volum verbunden, einen Körper bilden, welchen wir Cyan nennen, und welcher, gleich dem Chlor und Jod, alle Eigenschaften eines Salzbilders hat. Wenn Cyangas in eine Auflösung einer Salzbasis geleitet wird, z. B. in ein Gemenge von kaustischer Baryterde und Wasser, so wird die Baryterde zersetzt, das Cyan verbindet sich mit ihrem metallischen Radikal, dem Baryum, zu Cyanbarium, und der Sauerstoff der Erde verbindet sich mit einem anderen Theile Cyan zu Cyansäure, welche mit unzersetzter Baryterde cyansauren Baryt bildet; und es ist dieses Verhalten also ganz analog mit dem, was vorgeht, wenn sich Chlor und Jod mit einer Salzbasis verbinden. Aber bei dem Cyan findet dabei wegen der Leichtigkeit, womit die Bestandtheile desselben andere Verbindungen eingehen, eine Zersetzung von Wasser statt, wodurch Kohlensäure, Ammoniak und die braune stickstoffhaltige Kohle entstehen, in welche Cyan so leicht übergeht, und wodurch dieser Prozeſs ein verwickeltes Ansehen erhält.

Die ersten Veranlassungen zur Annahme der Existenz der Cyansäure gab Vauquelin 1818, wiewohl wir eigentlich Wöhler die positive Kenntniſs der Existenz und Zusammensetzung dieser Säure verdanken.

Cyansäure bildet sich auf mehrfache Art, aber nie anders als in Berührung mit Salzbasen. Die Art, welche ich eben anführte, ist, wiewohl sie besser als eine andere die Analogie des Cyans mit den übrigen Salzbildern darthut, gleichwohl keine von denen, welche mit Vortheil angewandt werden können. Wöhler hat folgende Darstellungs-Methoden angegeben: 1) Harnsaures Quecksilberoxyd wird in einer Retorte destillirt und die gasförmigen

Producte in mit Wasser vermischter kaustischer Baryterde aufgefangen. Das zugleich entstehende Cyanbaryum wird durch einen Strom von Kohlensäure zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit dann der cyansaure Baryt durch Alkohol gefällt. 2) Cyangas wird über glühendes kohlensaures Kali geleitet. Die Masse schmilzt nach einer Weile, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält endlich ein Gemenge von cyansaurem Kali und von Cyankalium. 3) Man schmilzt Cyanquecksilber mit kohlensaurem Kali, wodurch man, aufser metallischem Quecksilber, dieselben Producte erhält. 4) 13 Th. Cyanquecksilber werden mit 2 Th. Salpeter vermischt, und das Gemenge in kleinen Portionen nach und nach in einem glühenden Tiegel abgebrannt. 5) 4 Th. fatiscirtes Blutlaugensalz (Cyankalium mit Cyaneisen) werden mit 3 Th. Salpeter vermischt und in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel getragen, wobei sich auch etwas cyansaures Kali als ein dicker weifser, an kalte Körper condensirbarer Rauch verflüchtigt. 6) Getrocknetes Blut oder Blutkohle wird mit wenig Salpeter verpufft. 7) Fatiscirtes Blutlaugensalz wird genau mit einem gleichen Gewichte feingeriebenen Mangansuperoxyds vermischt, und die Masse bis zum schwachen Glühen erhitzt. Kommt sie in starkes Glühen, so wird wieder ein Theil der gebildeten Cyansäure zerstört, während sich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt. Bei allen diesen Operationen wird cyansaures Kali gebildet, und durch die zuletzt angeführte erhält man die gröfste Menge. Man pulvert die erkaltete Salzmasse sehr fein, und kocht sie dann mit Weingeist von 0,86 spec. Gewichte aus. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiefst das cyansaure Kali in Schuppen, ähnlich dem chlorsauren Kali an. Der Weingeist wird von den Krystallen abgegossen, von Neuem mit dem Salzpulver gekocht, kochendheifs filtrirt, und setzt nun beim Erkalten von Neuem Krystalle ab; man setzt dieses Verfahren so lange fort, als sich beim wiederholten Erkalten noch Krystalle absetzen.

Auf diese Weise haben wir nun die Cyansäure in

Verbindung mit Kali erhalten, und es gelang wohl, ihre Zusammensetzung zu untersuchen und zu bestimmen; aber es gelang nie, diese Säure in isolirtem oder wasserhaltigem Zustande zu erhalten. Wöhler fand zwar, daſs wenn cyansaures Kali mit einer stärkeren Säure vemischt wird, ein erstickend saurer Geruch, ähnlich dem von concentrirter Essigsäure, ausgestoſsen werde; aber bei keinem Versuche gelang es, diese riechende Materie, welche ohne Zweifel ein Antheil verdunstender Cyansäure ist, aufzusammeln, weil sie sich augenblicklich, so wie sie frei wird, zersetzt. Döbereiner giebt an, daſs wenn Harnsäure, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure mit einander erhitzt werden, ein Gas entwickelt werde, welches aus Kohlensäure und Cyansäure bestehe, und welches, in einem Alkali aufgefangen, kohlensaures und cyansaures Salz giebt. Es ist aber nicht untersucht, wie sich dieses Gas verhält, wenn es mit anderen Reagentien behandelt oder sich selbst überlassen wird. Die Ursache, warum die Cyansäure auf die gewöhnliche, zur Abscheidung und Isolirung der Säuren angewandte Methode nicht erhalten werden kann, liegt darin, daſs sie so zusammengesetzt ist, daſs, indem sich ihr Kohlenstoff auf Kosten des Wassers zu Kohlensäure oxydirt, gerade so viel Wasserstoff entwickelt wird, als zur Verwandelung des Stickstoffs in Ammoniak erforderlich ist, und diese Veränderung geht deshalb sogleich vor sich, wenn die Säure von einer Basis abgeschieden und von Wasser getroffen wird, wodurch sich die Säure in Bicarbonat von Ammoniak verwandelt. Selbst im Wasser aufgelöstes cyansaures Kali fängt bald an zersetzt zu werden, und giebt Bicarbonat von Kali unter Ausdunstung von Ammoniak. Gieſst man eine Säure in eine wäſsrige Auflösung von cyansaurem Kali, so entweicht sogleich Kohlensäure mit Aufbrausen, gerade so, als wenn man Säure mit einem kohlensauren Salze vermischt. Einige schwerlösliche Salze erhalten sich besser im Wasser, als das Kalisalz, z. B. cyansaures Bleioxyd und Silberoxyd, weil hier die Verwandtschaft der Base zur Kohlensäure weniger wirksam ist.

Die Cyansäure besteht aus 1 Volum Sauerstoffgas und 2 Volum Cyangas (d. h. 2 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Stickstoff), oder dem Gewichte nach aus 35,294 Th. Kohlenstoff, 41,177 Th. Stickstoff und 23,529 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt. Es ist klar, daſs, da 2 Vol. Kohlenstoff (welche mit 4 Vol. Sauerstoff Kohlensäure geben) von der Säure 1 Volum und vom Wasser 3 Vol. Sauerstoff aufnehmen, 6 Volum Wasserstoff entwickelt werden, welche mit 2 Vol. Stickstoff Ammoniak geben, und daſs die Cyansäure, weil diese Affinitäten die stärkeren sind, von Wasser sogleich zersetzt werden muſs.

Knallsäure. Im Zusammenhange mit der Cyansäure muſs ich noch einer anderen Verbindung erwähnen, welche Cyan und Sauerstoff enthält, von welcher man zwar noch nicht sagen kann, daſs ihre Natur vollständig ausgemittelt ist, worüber aber doch die Untersuchungen darzuthun scheinen, daſs sie hierher gehört. Dieſs ist nämlich die von Liebig neulich entdeckte Knallsäure, so genannt wegen ihrer Eigenschaft, auch in Verbindung mit den stärksten Salzbasen, entweder durch einen harten Schlag oder durch erhöhte Temperatur mit einer äuſserst gewaltsamen Explosion zersetzt zu werden. Man kannte zwar schon lange unter dem Namen Knallsilber und Knallquecksilber zwei von dieser Säure gebildete Salze, ohne zu wissen, wie eigentlich diese so gefährlichen Präparate zusammengesetzt seien. Da mehrere Personen bei unvorsichtigen Versuchen damit entweder mit dem Leben, oder mit verstümmelten Gliedern büſsen muſsten, so hat man sich nicht zu verwundern, wenn diese Verbindungen lange ununtersucht blieben. Kürzlich hat aber Liebig auf eine ganz entschiedene Weise gezeigt, daſs diese Knallpräparate Salze einer eigenthümlichen Säure sind, welche auf andere Salzbasen übertragen werden kann, und er hat, in Verbindung mit Gay-Lussac, bewiesen, daſs diese Säure aus Cyan und Sauerstoff bestehe.

Diese Säure wird gebildet, wenn 1 Th. reines Silber oder $1\frac{2}{3}$ Th. reines Quecksilber in 20 Th. reiner

Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gew. aufgelöst, hierauf die Auflösung mit 27 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. vermischt, auf der Sandkapelle zum Kochen erhitzt, und, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, von der Kapelle heruntergenommen und durch Weingeist abgekühlt wird, welchen man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, bis beinah eben so viel zugesetzt ist, als das erste Mal. Das Kochen fährt indessen von selbst fort, und die Flüssigkeit würde leicht übersteigen, wenn sie nicht durch neuen Zusatz von Weingeist abgekühlt würde. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie filtrirt, und der Rückstand auf dem Filter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, als dieses noch freie Säure aufnimmt. Das, was nun auf dem Filter geblieben ist, ist knallsaures Silberoxyd oder knallsaures Quecksilberoxydul. Es darf mit keinem harten Körper berührt werden, weil es leicht, selbst im feuchten Zustande und von der Flüssigkeit umgeben, auf eine fürchterliche Art explodirt. Bei der ausführlichen Beschreibung dieser Salze, bei ihren Metallen, will ich die Gefährlichkeit, welche bei Versuchen mit denselben verknüpft ist, und Vorsichtsmaafsregeln erwähnen, welche man dabei mit der gröfsten Sorgfalt zu beachten hat.

Die Bildung der Knallsäure geschieht hier auf gemeinschaftliche Kosten der Salpetersäure und des Alkohols. Die Salpetersäure liefert den Stickstoff und vielleicht auch den Sauerstoff, und der Alkohol den Kohlenstoff. Die Schwerlöslichkeit der neuen Verbindung in der Flüssigkeit scheint sie der Zersetzung zu entziehen, welche anders durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure eintreten müfste. Daher können solche Metalle, deren knallsaure Salze in der sauren Flüssigkeit auflöslicher sind, nicht auf dieselbe Art wie das Silber und Quecksilber die Knallsäure hervorbringen; wenn aber knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser vermischt und ein, mit stärkeren Verwandtschaften begabtes Metall hineingelegt wird, so verbindet sich dieses mit dem Cyan und dem Sauerstoffe, und das Silber oder

Quecksilber wird metallisch abgeschieden. Auf diese Weise erhält man z. B. knallsaures Eisenoxydul, knallsaures Zinkoxyd, knallsaures Kupferoxyd.

Bis jetzt ist es mit der Knallsäure eben so wenig wie mit der Cyansäure geglückt, dieselbe in isolirter oder in wasserhaltiger Gestalt darzustellen. In allen Fällen, wo man versucht, dieselbe durch eine stärkere Säure von ihrer Salzbasis zu trennen, verbinden sich ihre Bestandtheile in anderen Verhältnissen. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Blausäure (Cyanwasserstoff) und in Ammoniak. Die Wasserstoffsäuren veranlassen die Entstehung neuer Säuren, gebildet aus Cyan und dem Radikal der Wasserstoffsäuren. Salzsäure (Chlorwasserstoff) und Hydriodsäure (Jodwasserstoff) entwickeln Blausäure, und in der Flüssigkeit bleibt ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher in dem einen Falle aus Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, und in dem anderen Falle Jod statt Chlor enthält. Gay-Lussac und Liebig erwähnen bloſs, daſs diese Säuren existiren, und es sind bis jetzt noch keine Untersuchungen über ihre Eigenschaften angestellt worden. Mit Schwefelwasserstoff entsteht keine Blausäure, sondern eine saure Flüssigkeit, welche, ihrem Verhalten nach, mit der Schwefelblausäure Aehnlichkeit hat. Die meisten, die Abscheidung der Säure bezweckenden Versuche, wurden bis jetzt mit dem Silbersalze angestellt.

Liebig fand, daſs wenn kohlensaures Silberoxyd mit einer Auflösung von kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk behandelt wird, ein Theil des Silberoxyds abgeschieden werde, und man ein in Wasser löslicheres Salz erhalte, in welchem das Alkali an die Stelle des Silberoxyds getreten ist. (Nach Liebigs Versuchen wird $\frac{1}{3}$, nach Gay-Lussacs und Liebigs gemeinschaftlichen Versuchen $\frac{1}{2}$ vom Silberoxyde im Salze abgeschieden.) Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silberoxyd mit der zugesetzten Basis. Wird dieses Doppelsalz mit Salpetersäure behandelt, so nimmt diese die stärkere Basis auf, und es entsteht ein Niederschlag, welcher saures knall-

saures Silberoxyd ist, und welches eben so wie das neutrale Salz explodirt. Diese Eigenschaft, saure Salze zu bilden, scheint sich auf die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen zu erstrecken. Vermuthlich tritt dabei Wasser in die Verbindung, so daſs sie nun z. B. aus knallsaurem Silberoxyd und wasserhaltiger Knallsäure besteht, wie es der Fall mit allen sauren, auf nassem Wege gebildeten Salzen ist.

Was die Zusammensetzung der eigentlichen Knallsäure betrifft, so ist man noch nicht zu völliger Gewiſsheit darüber gelangt. Bei den älteren, mit ihr angestellten Zersetzungs-Versuchen hatte man immer Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in solchen Verhältnissen erhalten, nach welchen man diese Knallpräparate als Doppelsalze von Oxalsäure mit Ammoniak und Silber- oder Quecksilberoxyd betrachten konnte, und man glaubte ihre knallende Eigenschaft rühre von der augenblicklichen Zersetzung der Oxalsäure auf Kosten des Metalloxydes her. Fast dasselbe Resultat wurde von Liebig erhalten, als er bei seinen ersten Versuchen die mit kaustischer Bittererde vermengten Knallsalze zersetzte, wobei keine Explosion entstand.

Bei den Versuchen, welche er nachher gemeinschaftlich mit Gay-Lussac anstellte, fanden sie, daſs Wasserstoff keinesweges zur Zusammensetzung der knallsauren Salze gehöre. Es glückte ihnen, wohlgetrocknetes knallsaures Silberoxyd mit Kupferoxyd zu mengen, daraus im luftleeren Raume noch die letzte hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen, und dann das Gemenge auf die, bei der Analyse organischer Körper gebräuchliche Weise zu verbrennen. Das Resultat dieser Untersuchung fiel so aus, daſs das knallsaure Silberoxyd dieselben Bestandtheile in denselben Verhältnissen wie das cyansaure Silberoxyd enthielt, und daſs es also cyansaures Silberoxyd war. Sie glaubten übrigens, den Namen Knallsäure beibehalten zu müssen, bis die Resultate dieser Versuche noch ferner bestätigt sein würden.

Indessen findet man so ausgezeichnete Unterschiede

zwischen den Verbindungen der Cyansäure und der Knallsäure, daſs man wohl schwerlich, ohne die strengsten Beweise, eine identische Zusammensetzung bei beiden wird annehmen können. Cyansaures Kali kann ohne Zersetzung glühend geschmolzen werden, und cyansaures Silberoxyd verbrennt beim Erhitzen nur schwach und mit geringem Geräusche; knallsaures Silberoxyd dagegen darf kaum berührt werden, so explodirt es, und da das saure Salz, oder die Doppelsalze mit einer alkalischen Basis, oder knallsaures Zink und knallsaures Eisen ebenfalls explodiren, so liegt die Ursache der Explosion in der Säure selbst, nicht hauptsächlich in Abtretung des Sauerstoffs von der mit der Säure verbundenen Basis. Cyansaure Salze werden von Wasser zersetzt, die knallsauren nicht. Die Cyansäure bildet keine sauren Salze. Die Cyansäure wird, wenn sie durch eine stärkere Säure von einer Basis abgeschieden wird, in Kohlensäure und Ammoniak, ohne Spur von Blausäure, zersetzt. Die Knallsäure dagegen liefert viel Blausäure, welches zu zeigen scheint, daſs sie weniger Sauerstoff als die Cyansäure enthält. Vergleicht man Liebigs Analyse feuchter knallsaurer Salze, wo bei der Zersetzung der Säure zugleich der Sauerstoff des Silberoxyds mit unter die Producte kam, welche dieselben waren, die aus der auf Kosten des Wassers zersetzten Cyansäure erhalten werden, nämlich Kohlensäure und Ammoniak, mit dem Umstande, daſs Blausäure entsteht, wenn knallsaure Salze von einer stärkeren Säure zersetzt werden, welche sich der Basis bemächtigt, deren Sauerstoff dann nicht an der Zersetzung der Knallsäure Theil nimmt, so könnte man dadurch auf die Vermuthung geleitet werden, daſs die Knallsäure cyanichte Säure sei, und daſs sie so zusammengesetzt ist, daſs wenn in dem knallsauren Salze der Sauerstoff des Oxydes zu dem der Knallsäure gelegt wird, Cyansäure entsteht.

II. Wasserstoffsäuren.

In dem Vorhergehenden (S. 261.) habe ich der gemeinschaftlichen Eigenschaften erwähnt, welche Chlor, Jod und Fluor auszeichnen, nämlich sich mit Metallen zu Salzen zu verbinden, weshalb sie den Namen Salzbilder (Haloide) erhalten haben. Dieselben Eigenschaften besitzt auch das Cyan und noch einige andere zusammengesetzte Körper, welche wir später kennen lernen werden. Wenn sich diese Körper mit Wasserstoff verbinden, so entstehen eigenthümliche Säuren, von welchen einige mit einem sehr ausgezeichnet und ätzend saurem Geschmacke begabt sind, andere weniger, und deren äufsere Eigenschaften und allgemeine Verhältnisse so durchaus denen der Sauerstoffsäuren ähnlich sind, dafs man sich, ohne die strengsten Beweise von der Abwesenheit des Sauerstoffs, wohl schwerlich überzeugen würde, dafs derselbe in ihre Zusammensetzung nicht eingehe. Die Eigenschaft, mit Wasserstoff eine Säure zu bilden, zeichnet daher alle Salzbilder aus, sie kommt aber auch einigen anderen Körpern zu, welche wir nicht zu dieser Klasse rechnen. Alle unsere Klassificationen sind künstliche; es giebt keine scharfe Grenzlinie zwischen Salzbildern und anderen Körpern, und die Eigenschaften, welche jene charakterisiren, kommen auch, wiewohl in einem beständig abnehmenden Verhältnisse, Schwefel, Selen und Tellur zu, deren Verbindungen mit den electropositivsten Metallen, d. h. mit den Radikalen der Alkalien und alkalischen Erden, mehr den Salzen, als den übrigen Schwefel-, Selen- und Tellurmetallen, gleichen; und sie haben auch die Eigenschaft, mit Wasserstoff eigene Säuren, aber von sehr geringen sauren Eigenschaften, zu geben, ungeachtet sie sonst mit einer sehr mächtigen Verwandtschaft Salzbasen aus ihren Verbindungen mit Säuren ausscheiden und sie zersetzen. Man könnte deshalb von diesen drei Körpern sagen, dafs sie halb zur Klasse der Salzbilder gehören.

Die Wasserstoffsäuren können, wie die Sauerstoffsäuren, in Säuren mit einfachem und in Säuren mit zusammengesetztem Radikal eingetheilt werden. Von ersteren giebt es 6, nämlich Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure, Hydrochlorsäure), Jodwasserstoffsäure (Hydriodsäure), Schwefelwasserstoffsäure (Hydrothionsäure), Fluorwasserstoffsäure (Flufssäure, Hydrofluorsäure), Selenwasserstoffsäure, und Tellurwasserstoffsäure. Die Radikale der beiden letzteren werden zu den Metallen gerechnet, ihre Beschreibung folgt daher erst bei der Beschreibung des Metalles. Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal sind: Cyanwasserstoffsäure (Blausäure, Hydrocyansäure), und einige andere, durch Verbindungen des Cyans mit Schwefel und mit Selen in mehreren verschiedenen Verhältnissen entstehende Säuren.

Es ist bis jetzt nicht bekannt, dafs ein und dasselbe Radikal mehr als eine Säure mit Wasserstoff gebe, obgleich sowohl Schwefel als Jod sich in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff verbinden können. Sollten in Zukunft mehrere bestimmt verschiedene Säuerungsstufen mit Wasserstoff entdeckt werden, so könnte man sie nach einem gleichen Principe wie die Sauerstoffsäuren benennen.

Es giebt noch eine andere Klasse von Wasserstoffsäuren, welche mit sehr sauren Eigenschaften und starken Verwandtschaften begabt sind, welche mehr als ein Radikal enthalten, welche aber, meiner Meinung nach, doch nicht zu den Säuren mit zusammengesetztem Radikal gerechnet werden müssen. Diese entstehen, wenn sich eine Wasserstoffsäure mit einem Körper verbindet, welcher aus dem Radikale der Wasserstoffsäure und einem brennbaren, meistens elektronegativen Körper zusammengesetzt ist; z. B. wenn sich Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel oder mit Fluorbor, oder Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, oder Cyanwasserstoffsäure mit Cyaneisen verbindet. Diese Verbindungen haben einen sauren Geschmack und verhalten sich wie starke Säuren. Wenn sie mit oxydirten Körpern in Berührung kommen, so oxydirt sich der Wasserstoff der Wasserstoffsäure auf Kosten

des Oxydes, dessen Metall an die Stelle des Wasserstoffs tritt, wodurch ein Salz gebildet wird, welches eigentlich als aus zwei salzartigen Verbindungen zusammengesetzt zu betrachten ist; z. B. wenn Kiesel-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, z. B. Kali, gerade gesättigt wird, so entsteht Wasser und eine Verbindung, welche aus Fluorkiesel und Fluorkalium besteht. Daſs in diesem Falle der Fluorkiesel nicht als ein Bestandtheil des Radikals einer Wasserstoffsäure betrachtet werden könne, geht daraus hervor, daſs bei Zusatz von mehr Kali Kieselsäure abgeschieden und das Salz ganz und gar in Fluorkalium verwandelt wird. Dessen ungeachtet sind einige Chemiker geneigt, diese sauren Körper für Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal zu betrachten. Obgleich es gleichgültig sein kann, was man annimmt, wenn man sie nur immer auf einerlei Weise betrachtet, so muſs man es doch, wie mir scheint, für eine Probe gelten lassen, daſs eine Wasserstoffsäure ein zusammengesetztes Radikal enthalte, wenn ein Ueberschuſs einer zugefügten Salzbasis die Zusammensetzung dieses Radikals bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft und auf nassem Wege nicht zerstört, und daſs, umgekehrt, derjenige Körper nicht als ein Bestandtheil der Säure betrachtet werden könne, welcher von einem Alkali oder einer andern Salzbasis aus der Verbindung abgeschieden wird.

Die Wasserstoffsäuren sind im Allgemeinen in Wasser auflöslich, aber es ist von ihnen keine solche Verbindungsart mit Wasser bekannt, welche den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren entspricht oder mit ihnen verglichen werden kann; im Gegentheil könnte man sagen, daſs die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren ihrer Natur nach mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren analog seien, wie ich noch später bei der Lehre von den Salzen, welche durch Wasserstoffsäuren mit Basen gebildet werden, zu zeigen Gelegenheit haben werde.

Nur eine der Wasserstoffsäuren kann durch unmittelbare Berührung des Radikals mit Wasserstoffgas hervorgebracht werden, nämlich die Chlorwasserstoffsäure; aber

die gewöhnlichste Art, die Wasserstoffsäuren zu erhalten, ist, daſs man eine Verbindung des Radikals der Wasserstoffsäure mit einem derjenigen Metalle, welche das Wasser zersetzen können, mit einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure, am gewöhnlichsten Schwefelsäure, behandelt, wobei sich das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, statt frei zu werden, sich mit dem abgeschiedenen Salzbilder zu einer Säure verbindet, welche als Gas entweicht, oder welche überdestillirt.

Wasserstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1. Chlorwasserstoffsäure. (Salzsäure. Hydrochlorsäure.)

Diese unter dem Namen Salzsäure von Alters her bekannte Säure, hatte diesen Namen vom Kochsalze erhalten, durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure man sie gewann.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt in der Natur nur unter den Producten vulcanischer Thätigkeit frei vor, wo sie eine der luftförmigen Materien ist, welche aus der Mündung des Vulcans ausgetrieben werden. Sie kommt auch bisweilen frei in Wasseransammlungen vulcanischer Gegenden vor.

Das Kochsalz besteht aus Chlor und dem Metalle Natrium; wenn es mit wasserhaltiger Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet sich das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers zu dem Alkali Natron, und mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, während sich Wasserstoff und Chlor im Entstehungszustande zu Chlorwasserstoffsäure verbinden.

Zur Bereitung der Säure bedient man sich eines Apparates, wie er auf Taf. III. Fig. 1. abgebildet ist. In die Retorte bringt man zuerst das Kochsalz, und durch die Tubulirung wird dann concentrirte Schwefelsäure eingegossen. Man bedient sich in diesem Falle gerne einer

sogenannten Sicherheitsröhre (S. deren Beschreibung im alphabetischen Verzeichnisse im Bde. 4.), durch welche die Säure in kleinen Antheilen allmählich zugegossen wird, und wodurch, obgleich die Säure frei einlaufen kann, doch dem sich entwickelnden chlorwasserstoffsauren Gase der Ausgang versperrt wird. Auf 100 Th. Kochsalz werden 84 Th. Schwefelsäure von 1,85 erfordert. So wie die Säure mit dem Kochsalze in Berührung kommt, so entsteht eine Gasentwickelung mit Aufblähen der Masse, welche unwillkührlich aus der Retorte übersteigen würde, wenn man alle Säure auf einmal zusetzte. Die Retorte wird an eine Vorlage anlutirt, welche ebenfalls tubulirt und mit einer Ableitungsröhre versehen ist, welche in eine, zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllte Flasche geht. Mit der Vorlage bezweckt man, alles das, was zufälliger Weise übergehen könnte, so wie die weniger reine liquide Säure, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation überdestillirt, aufzufangen. Die Retorte wird auf einer Sandkapelle erhitzt, aber man fängt nicht eher an, Feuer darunter zu machen, als bis alle Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Da die Retorte bei dieser Operation gewöhnlich verloren geht, und tubulirte Retorten an vielen Orten sowohl theuer als schwer zu bekommen sind, so gebraucht man zu diesem Zwecke, mit gleichem Vortheile, entweder runde Glasbouteillen von passender Gröfse, oder steinerne Krüge, in welche das Kochsalz eingeschüttet wird. In die Oeffnung des Gefäfses steckt man einen passenden Pfropf, durch welchen zwei Röhren gehen, nämlich die vorhererwähnte Sicherheitsröhre, und eine nicht allzu dünne Röhre, zur Ableitung des Gases. Der Pfropf kann im Nothfalle von Kork sein, welcher dann zwar von der Säure zerstört wird, aber dennoch vollkommen schliefst, wenn die Operation nicht allzu lange dauert, oder mit Leichtigkeit durch einen anderen ersetzt werden kann, wenn er durchgefressen wird. Am besten ist es indefs, hierzu Pfropfe von Speckstein anzuwenden, und die Fugen mit einem Lutum aus Thon und Leinölfirnifs (S. Art.

Lutum im Bde. 4,) dicht zu machen. Die Ableitungsröhre aus der Bouteille oder dem Kruge geht durch einen luftdicht in eine tubulirte Vorlage gesteckten Kork, welche dann sehr klein sein kann, und statt welcher man sich auch einer Flasche mit so weiter Oeffnung bedienen kann, dafs die Ableitungsröhre für das Gas in denselben Kork gesteckt werden kann. Da hier die Wirkung der Säure auf den Kork nicht durch Wärme unterstützt wird, so hält derselbe in der Vorlage gewöhnlich während der Operation vollkommen dicht. — Die Bereitung der Chlorwasserstoffsäure in liquider Form, ist eine der gewöhnlichsten Operationen in den Laboratorien der Chemiker, und sie ist eines der am meisten gebrauchten Reagentien, dessen absolute Reinheit so nothwendig ist, dafs man sich bei Anschaffung desselben nicht auf die Fabrikanten verlassen darf.

Ehemals bereitete man diese Säure meistens auf die Weise, dafs die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Chlorwasserstoffsäure in flüssiger Gestalt aus der Retorte in die Vorlage überdestillirt wurde. Es war dabei gewöhnlich nothwendig, die Säure noch einmal umzudestilliren, um sie rein zu erhalten. Aber auf die oben beschriebene Art wird die Säure in Gasgestalt entwickelt, und es geht nur Chlorwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre aus der Vorlage in das Wasser der zur Aufnahme der Säure bestimmten Flasche. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und würde endlich, wenn man sie nicht künstlich abkühlte, so heifs werden, dafs dadurch die Absorption des Gases in bedeutendem Grade erschwert würde. Deshalb stellt man diese Flasche in ein anderes Gefäfs, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, das man entweder oft erneuert, oder, wenn es die Gelegenheit zuläfst, mit Eis oder Schnee abkühlt. Das im Anfange kommende Gas geht durch das Wasser durch, und die Blasen hinterlassen einen schwachen Rauch, wenn sie auf der Oberfläche zerspringen. Diefs ist blofs atmosphärische Luft aus dem Gefäfse, welche mit, schon zu Dunst condensirtem, chlorwasserstoffsaurem Gase vermischt ist. Die Menge der Luft vermindert sich bald, die aufsteigenden

Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Gas wird dann mit einem klingenden Laute absorbirt, welcher durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit beim Verschwinden des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter nach dem Boden der Flasche fließen. Wegen dieses Umstandes braucht man die Leitungsröhre nicht tief in das Wasser einzusenken, sondern dieselbe nur die Oberfläche des Wassers berühren zu lassen, denn dieses wird immer zuerst an dem Boden, und zuletzt erst an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, um so leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, aus leicht einzusehenden Gründen. Wenn das Gas anfängt nicht mehr absorbirt zu werden, so vertauscht man die Flasche mit einer anderen, mit frischem Wasser gefüllten Flasche.

Will man das Gas mit Beibehaltung seines gasförmigen Zustandes aufsammeln, so vertauscht man die Leitungsröhre mit einer anderen, welche so gebogen ist, daſs sie in einen Quecksilberapparat geleitet werden kann; und die Sicherheitsröhre verschlieſst man entweder mit einem Kork, oder gieſst Quecksilber in dieselbe, denn sonst würde der Druck des Quecksilbers im Apparate das Gas durch die Sicherheitsröhre drängen. Man darf das Gas nicht eher über Quecksilber auffangen, als bis die Operation schon so lange gedauert hat, daſs das Gas ohne merkbaren Rückstand vom Wasser verschluckt wird. Wie sehr man auch die Operation im Groſsen vornehmen mag, so wird doch die vom Anfange der Operation im Gefäſse befindliche atmosphärische Luft, wiewohl ihre Menge beständig abnimmt, doch nie absolut ausgetrieben, sondern immer findet man, daſs eine, jedoch höchst wenig wahrnehmbare Menge, nach der Verschluckung des Gases, im Wasser übrig bleibt.

Das Kochsalz und die Schwefelsäure, welche man anwendet, sind selten so absolut frei von Feuchtigkeit, daſs sich nicht etwas Wasser vorfinde, welches zur Erzeugung

des Chlorwasserstoffgases nicht nöthig ist. Gegen das Ende der Operation destillirt dieses Wasser über, und die Gefäſse füllen sich dabei mit Wasserdämpfen, welche sich bei der geringsten Abkühlung des Apparates condensiren, und dadurch einen luftleeren Raum verursachen, zu dessen Ausfüllung die äuſsere Luft die Säure durch die Ableitungsröhre in die Vorlage pressen würde. Um dem zuvorzukommen, ist die Sicherheitsröhre so eingerichtet, daſs die Luft auf diesem Wege mit Leichtigkeit eindringen, aber das Chlorwasserstoffgas durch denselben nicht entweichen kann.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas, welches bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Drucke der Luft beständig ist, welches aber bei einem Drucke von 40 Atmosphären, und bei einer Temperatur von +10° in liquide Gestalt gebracht werden kann. Davy behandelte Salmiak mit Schwefelsäure in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, auf die Weise, wie ich schon oben bei der Kohlensäure erwähnte, und erhielt dadurch eine gelbliche Flüssigkeit. Faraday zeigte hierauf, daſs diese Farbe von einem Eisengehalte herrührte, und daſs die flüssige Chlorwasserstoffsäure farblos ist. Sie bricht das Licht weniger als Wasser.

Das Chlorwasserstoffgas ist farblos. Es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und raucht stark an der Luft, was davon herrührt, daſs es in der Luft Wassergas condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wäſsrige Chlorwasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffgases wird zwischen 1,23 und 1,278 angegeben. Da dieses Gas, nach dem, was ich schon beim Chlor (S. 239.) anführte, aus gleichen Raumtheilen Wasserstoffgas und Chlorgas ohne Condensation besteht, so muſs sein spec. Gewicht, wenn es nach dem des Chlorgases und des Wasserstoffgases berechnet wird, 1,256 sein, welches zwischen beiden obigen Zahlen liegt. Dem Gewichte nach besteht es aus 97,27 Th. Chlor und 2,73 Th. Wasserstoff.

Das Clorwasserstoffgas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von denjenigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen, und diese verbinden sich mit dem Chlor und hinterlassen Wasserstoffgas, welches die Hälfte vom Volum des sauren Gases beträgt. Die Metalloxyde zersetzen es auf die Weise, daſs sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oxyde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlorwasserstoffgases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlorwasserstoffgas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbaryum, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefäſses. — Ohne die Gegenwart eines Körpers, womit sich das Chlor verbinden kann, läſst das Gas nicht so leicht seinen Wasserstoff fahren, und wenn man Chlorwasserstoffgas mit Sauerstoffgas vermischt und durch das Gemenge elektrische Funken leitet, so entsteht wohl etwas Wasser und freies Chlor, aber die Zersetzung geht, nach Henry's Versuchen, nicht über $\frac{1}{15}$ vom Volume des Gases.

Das Chlorwasserstoffgas wird mit einer solchen Begierde vom Wasser verschluckt, daſs sich ein mit diesem Gase gefülltes Gefäſs, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Heftigkeit mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Es ist dieſs ein schöner Versuch, welcher am besten auf die Art gelingt, daſs man z. B. eine Flasche, nachdem sie über Quecksilber mit Gas fast angefüllt worden ist, mit dem Finger verschlieſst, und dann mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäſs mit Wasser bringt, in welchem sie unter der Oberfläche desselben geöffnet wird.

Das mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Wasser bildet das, was wir concentrirte Salzsäure nennen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken,

weißen Dampf ausstößt, einen erstickenden, sauren Geruch und einen fressend sauren Geschmack hat. Wird die Temperatur des Wassers bei oder nahe bei 0° erhalten, und dasselbe bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gewicht der Säure bis zu 1,21 erhalten werden, und sie enthält dann bis zu 464 mal das Volum des Wassers an Gas. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gesättigt, wird ihr spec. Gewicht 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichts absorbirtes Chlorwasserstoffgas. 1 Th. Kochsalz giebt so viel saures Gas, als 1 Th. Wasser sättigt, dessen Gewicht dabei zu 1,62 vermehrt wird. Die mit Chlorwasserstoffgas vollkommen gesättigte Säure kocht bei jeder Temperatur über derjenigen, bei welcher sie gesättigt worden ist; aber eine Säure von 1,19 specifischem Gewicht kocht, nach Daltons Versuchen, in Destillationsgefäßen erst bei +60°, wobei sich ihr Gehalt an Chlorwasserstoffgas beständig vermindert, während sich allmählich der Kochpunkt bis zu +110° erhöht, worauf die Flüssigkeit unverändert, und ohne weiter vom sauren Gase etwas abzugeben, überdestillirt. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist dann 1,094. Kocht man ein Chlorwasserstoffsäure haltendes Wasser von einem geringeren specifischen Gewichte, so entweicht das meiste Wasser, bis daß sich die Säure so concentrirt hat, daß ihr spec. Gewicht 1,094 geworden ist, worauf sie unverändert überdestillirt.

Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, aber sie übt diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam, tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen oder Baumwolle, und läßt man die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt. Die wäßrige Säure hat bisweilen eine gelbe Farbe. Die gewöhnlichste Ursache davon ist etwas zersetzte organische Substanz, z. B. Lutum, Kork, oder eine andere zur Zu-

sammensetzung des Apparates benutzte Materie; bisweilen rührt diese Farbe von Eisen her, und manchmal setzt die Säure auch, nachdem sie einige Tage gestanden hat, ein rothes Pulver ab, welches Selen ist, und von einem Selen-Gehalte der Schwefelsäure herrührt. In keinem von diesen Fällen kann diese Säure als Reagens zu Untersuchungen angewandt werden, wenn sie auch sonst zu technischem Behufe ganz brauchbar ist. Folgende Tabelle, von Edm. Davy, zeigt die verschiedene Concentration der Säure bei verschiedenem specifischen Gewicht:

Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Ich habe erwähnt, daſs die Chlorwasserstoffsäure eines der am meisten in der Chemie angewandten Reagentien ist. Ihre Anwendung in Künsten und Gewerben ist ebenfalls sehr ausgedehnt, weshalb eine genaue Kenntniſs von der Natur dieser Säure für den praktischen Chemiker von gröſserer Nothwendigkeit ist, als die einer anderen Säure.

Königswasser. Wird Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure vermischt, so verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über, und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch von Chlor und salpetrichter Säure an. Dieses Gemenge hat den technischen Namen Königswasser, *Aqua regis* oder *regia* erhalten, aus dem Grunde,

weil es das beste Auflösungsmittel für das Gold ist, welches von den älteren Chemikern der König der Metalle genannt wurde. Man erhält es am besten, wenn 2 Th. Salzsäure mit 1 Th. Scheidewasser vermischt werden; man bereitet es aber auch oft aus Salzsäure, in welcher man Salpeter auflöst, oder a s Scheidewasser, in welchem man Kochsalz auflöst. Die Eigenschaft dieses Gemenges, Metalle besser aufzulösen, als es jede der Säuren für sich thun würde, erklärt sich daraus, daſs sich in der Flüssigkeit Chlor auf Kosten der Salpetersäure bildet, welche vom Wasserstoffe der Chlorwasserstoffsäure zu salpetrichter Säure reducirt wird, und die gelbe Farbe rührt sowohl von dieser als von Chlor her, welche beide eine gelbe Farbe besitzen. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren zersetzt ist. Wird ein Metall in Königswasser gebracht, so nimmt es Clor auf, löst sich in der Flüssigkeit auf, und die Operation dauert so lange, bis alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht dann darauf, daſs sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich als in der Kälte; wendet man aber das Königswasser zu concentrirt an, so kann man leicht viel Chlor verlieren, wenn man Wärme anbringt. Bei der Auflösung eines Metalles in Königswasser wird Stickstoffoxydgas entwickelt, und man könnte deshalb auf die Vermuthung kommen, daſs der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure bis zu Stickstoffoxyd reducire; aber Humphry Davy hat durch Versuche gezeigt, daſs einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und salpetrichter Säure die Eigenschaften des Königswassers ganz mangeln. Die Entwickelung von Stickstoffoxyd rührt folglich von der freiwilligen Zersetzung der salpetrichten Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd

her, deren ich bei dieser Säure erwähnte. Das Königswasser wird allgemein zur Auflösung von Gold, Platin und Schwefelmetallen, und zur Oxydation des Schwefels zu Säure, und in mehreren ähnlichen Fällen benutzt.

2. Jodwasserstoffsäure. (Hydriodsäure.)

Jodwasserstoffsäure kommt nicht frei in der Natur vor, und sie kann auch nicht mit Vortheil dadurch bereitet werden, dafs ein Jodmetall, z. B. Jodnatrium, mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt wird, weil die Jodwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure zersetzt wird, wobei sich Wasser und schweflichte Säure bilden, während Jod in freier Gestalt abgeschieden wird.

Man hat mehrere Arten, die Jodwasserstoffsäure zu bereiten, je nachdem man sie in Gasgestalt, oder, mit Wasser verbunden, in flüssiger Gestalt zu erhalten wünscht. Gasförmig wird sie auf folgende Weise erhalten: In einer an dem einen Ende zugeschmolznen Glasröhre, oder in einem schmalen Glaskolben vermengt man 9 Th. Jod mit 1 Th. Phosphor, und bedeckt darauf das Gemenge mit einer Lage von Glaspulver. Das Gemenge wird hierauf erwärmt, bis die Verbindung vor sich gegangen ist, und nachdem sich das Glas wieder abgekühlt hat, feuchtet man das Glaspulver mit Wasser an, versieht die Oeffnung des Kolbens mit einem Korke, durch welchen eine zur Auffangung des Gases schickliche Röhre geht. Sobald der Jodphosphor vom Wasser berührt wird, bildet sich phosphorichte Säure und Jodwasserstoffsäure, welche, da das Wasser nicht zu ihrer Condensation hinreicht, in Gasgestalt entweicht. Es kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, weil dieses sehr schnell Jod daraus aufnimmt und freies Wasserstoffgas zurückläfst; noch weniger kann es über Wasser aufgesammelt werden, weil es von diesem sogleich condensirt wird. Man mufs es deshalb durch eine lange Röhre, welche bis auf den Boden einer stehenden Flasche reicht, in diese hineinleiten, und

darauf achten, bis sich die Flasche mit so viel Gas gefüllt hat, dafs es oben heraus entweicht, worauf man die Flasche mit einer andern vertauscht, gerade so wie ich es beim Chlor beschrieben habe. Anfangs entwickelt sich das Gas ohne Anwendung von Wärme, später mufs aber die Entwickelung durch eine gelinde erhöhte Temperatur unterstützt werden.

Das Jodwasserstoffgas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffgas. Es ist farblos, raucht an der Luft, riecht sauer und erstickend, und wird in grofser Menge von Wasser absorbirt. Es ist eines der schwersten Gase. Sein spec. Gewicht ist 4,4288, nach Gay-Lussacs Wägung, und es besteht aus gleichen Raumtheilen Jodgas und Wasserstoffgas, welche sich bei der Verbindung nicht condensirt haben. Hiernach wird das berechnete spec. Gewicht 4,37. Wird dieses Gas für sich erhitzt, so wird es bei der Glühhitze einem Theile nach in Wasserstoffgas und Jodgas zersetzt, wenn es aber mit Sauerstoffgas gemengt ist, so verwandelt es sich vollkommen in Wasser und Jod. Alle oxydirte Körper, welche mit keiner ausgezeichnet starken Affinität den Sauerstoff festhalten, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure, Eisenoxydsalze u. a. m., oxydiren den Wasserstoff und scheiden Jod ab. Wird es mit Chlorgas gemengt, so entsteht Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod. Die Metalle nehmen Jod daraus auf, und hinterlassen das halbe Volum vom Gase an Wasserstoffgas. Die Metalloxyde bilden Wasser und Jodmetalle. Es ist noch unbekannt, ob dieses Gas durch Druck flüssig gemacht werden kann.

Wäfsrige Jodwasserstoffsäure erhält man, entweder wenn Wasser mit dem, auf eben beschriebene Weise bereiteten Gase gesättigt, oder wenn Jod mit Wasser angerührt und hierdurch ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, während man die Flüssigkeit beständig umrührt. Es verbindet sich hierbei das Jod mit dem Wasserstoffe, und der Schwefel wird ausgefällt. Man setzt die Operation so lange fort, bis die Flüssigkeit einen Ueberschufs

an Schwefelwasserstoffgas enthält, worauf man sie zur Verjagung dieses Ueberschusses erhitzt, dann filtrirt und in verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt. Bei dieser Operation muſs die Masse deshalb beständig umgerührt werden, weil sonst der ausgefällte Schwefel mit dem noch nicht in Säure verwandelten Jod zusammenbackt, welches dann vom Schwefel so umschlossen wird, daſs es nicht mehr mit dem Schwefelwasserstoffgase in Berührung kommen kann. Man wurde hierdurch unrichtigerweise veranlaſst, diesen gefällten Schwefel als eine Verbindung von Schwefel mit Jod und Wasserstoff zu betrachten.

Die Jodwasserstoffsäure wird vom Wasser eben so heftig wie die Chlorwasserstoffsäure verschluckt, aber erstere wird in weit gröſserer Menge davon aufgenommen. Die gesättigte Flüssigkeit ist farblos und rauchend, und dem Geschmack und Geruch nach der rauchenden Chlorwasserstoffsäure gleich. Wird sie erhitzt, so entweicht, nach Gay-Lussac, Gas, bis das spec. Gewicht der übrigbleibenden Säure 1,70 wird. Ihr Kochpunkt fällt dann zwischen +125° und +128°. Wird wäſsrige Jodwasserstoffsäure in Berührung mit der Luft gelassen, so färbt sie sich nach und nach gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun. Diese Veränderung wird dadurch bewirkt, daſs sich der Wasserstoff allmählich auf Kosten der Luft oxydirt, bis endlich nur die Hälfte desselben in Verbindung mit dem ganzen Jodgehalte übrig bleibt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Jod bis zur Sättigung in wäſsriger Jodwasserstoffsäure auflöst.

Da das Jodgas das schwerste, und das Wasserstoffgas das leichteste der Gase ist, so fällt der procentische Gehalt von Jod in der Jodwasserstoffsäure sehr geringe aus. Er beträgt im Jodwasserstoffgas 0,79 auf 99,21 Jod, und in der braunen Verbindung 0,4 auf 99,6 Jod.

Die Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Phosphorwasserstoffgas im Minimum zu einem festen, krystallisirenden Körper, welcher von Dulong entdeckt, und von Houton-Labillardiere näher untersucht worden ist. Die Verbindung bildet sich, wenn man Phosphorwasser-

stoffgas über Quecksilber auffängt und dann jodwasserstoffsaures Gas hineinleitet. Die Gase vereinigen sich nun und verdichten sich zu weißsen, würflichten Krystallen, welche in gelinder Wärme, ohne vorher zu schmelzen, sich sublimiren. Wasser, Alkohol, die Säuren (durch ihren Wassergehalt) und Alkalien (vermöge ihrer Verwandtschaft zur Jodwasserstoffsäure) zerlegen diese Verbindung und scheiden das Phosphorwasserstoffgas aus. Ist sie völlig trocken, so erleidet sie weder vom Sauerstoffgas, noch vom Chlorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und Quecksilber eine Veränderung. Dagegen wird sie vom Ammoniakgas zerlegt, indem dieses ein gleich großses Volumen Phosphorwasserstoffgas austreibt.

Das Phosphorwasserstoffgas im Maximum verbindet sich ebenfalls mit der Jodwasserstoffsäure, und diese Verbindung gleicht der vorhergehenden, nur daſs bei deren Zerlegung durch Wasser, Phosphor und Phosphorwasserstoffgas im Minimum ausgeschieden wird. Das Phosphorwasserstoffgas im Minimum nimmt ein gleiches Volumen Jodwasserstoffsäure, das im Maximum nur $\frac{1}{2}$ Volumen davon auf.

3. Fluorwasserstoffsäure. (Fluſssäure. Hydrofluorsäure.)

Ich habe in dem Vorhergehenden angeführt, daſs man noch nicht mit Sicherheit zu wissen glaubt, ob diese Säure eine Wasserstoffsäure oder eine Sauerstoffsäure sei. Ich habe es deshalb vorgezogen, sie unter den Wasserstoffsäuren aufzuführen, weil sie mit den beiden vorhergehenden mehr Aehnlichkeit hat, als mit anderen; weil es wohl gelingt, die Gegenwart des Wasserstoffs in derselben darzuthun, nicht aber die des Sauerstoffs, und endlich weil sie aus diesen Gründen von den ausgezeichnetsten Chemikern unseres Zeitalters zur Klasse der Wasserstoffsäuren gerechnet wird. Sie unterscheidet sich indessen von diesen darin, daſs ihr Radikal weder in freiem Zustande, noch in Verbindung mit Sauerstoff, zu einer

Sauerstoffsäure, bekannt ist. Wenn ich mich in dem Folgenden des Namens Flufssäure bediene, so ist diefs immer in Bezug auf diejenige theoretische Ansicht, nach welcher diese Säure als Sauerstoffsäure betrachtet wird. Sie hat diesen Namen davon erhalten, dafs sie gewöhnlich aus einem Mineral erhalten wird, welches man Flufs oder Flufsspath nennt, und in dem Namen Fluorwasserstoffsäure leitet sich der Name des vorausgesetzten Salzbilders Fluor von dem lateinischen Namen *Fluor spathosus*, für dasselbe Mineral, her. Dieses Mineral ist entweder Fluorcalcium oder flufssaure Kalkerde, und es ist lange schon bekannt und theils als Flufs bei Schmelzungen, theils dazu angewandt worden, um durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure auf Glas zu ätzen, eine Kunst, welche schon 1670 von Schwankhard in Nürnberg gekannt war.

Scheele zeigte, 1771, dafs diese Eigenschaft, in Glas zu ätzen, von einer eigenen Säure herrühre, welche durch Schwefelsäure aus dem Flufsspath entwickelt werde. Aber die Säure, welche Scheele unter dem Namen Flufsspathsäure beschrieb, war nicht rein, sondern durch sehr viele Kieselsäure verunreinigt, wodurch sehr viele Streitigkeiten über ihre wahre Natur entstanden, bis Wenzel im Jahre 1783 zeigte, dafs die Flufssäure kieselfrei und rauchend erhalten werde, wenn sie in schicklichen Apparaten von Metall bereitet würde. Gay-Lussac und Thénard gaben im Jahre 1810 bestimmtere Vorschriften zur Bereitung der reinen Säure, und beschrieben ihre bis dahin fast unbekannten Eigenschaften.

Man erhält concentrirte, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, wenn ein ausgesuchter, kieselfreier und reiner Flufsspath zu sehr feinem Pulver gerieben, und dann mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte von Blei vermischt wird, deren langer Hals in eine kleinere Vorlage mündet. Die Säure entwickelt sich nicht sogleich, sondern das Gemenge wird zähe und halbdurchscheinend, und wenn eine Gasentwickelung entsteht, so rührt diese von Fluorkieselgas her, durch die Gegenwart von Kieselsäure gebildet, und es wird hierdurch

durch immer ein sogleich sich zeigendes Aufblähen der Masse und Entwickelung eines rauchenden Gases verursacht. Die Vorlage wird mit Schnee oder gestoſsenem Eis umgeben und die Retorte gelinde erwärmt. Man hört bald die Masse in's Kochen kommen und die Säure destillirt über, wobei etwas davon durch die Fuge der Vorlage wegraucht; dessen ungeachtet aber darf man nicht lutiren, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Wenn alle Säure überdestillirt ist, so wird die Vorlage weggenommen, und die Säure in eine mit einem gut schlieſsenden Pfropf versehene Flasche von Platin oder Gold gegossen, wobei man sich vor dem Einathmen der Dämpfe wohl zu hüten hat. In Ermangelung dieser theueren Verwahrungs-Gefäſse, kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, an welcher sich jedoch keine Zinn-Löthung befinden darf, weil diese von der Säure sehr schnell aufgelöst wird.

War der Fluſsspath rein und frei von fremden Materien, so ist die Säure farblos und wasserklar. Aber sehr oft enthält der Fluſsspath fein eingesprengte Körner von Bleiglanz (Schwefelblei), welcher das Wasser der Schwefelsäure zersetzt, und Schwefelwasserstoffgas und schweflichtsaures Gas liefert; die Säure wird dann milchig und unklar von Schwefel, welcher sich jedoch bald absetzt.

Wenn der Fluſsspath Fluorcalcium ist, so ist nun die erhaltene Säure wasserfreie Fluorwasserstoffsäure; ist er dagegen fluſssaure Kalkerde, so ist die Säure concentrirte wasserhaltige Fluſssäure, welche so entstanden ist, daſs, indem sich die Schwefelsäure mit dem Kalk des Fluſsspaths zu Gyps verband, die wasserfreie Fluſssäure das Wasser der Schwefelsäure aufnahm. Nach der Theorie dagegen, welcher wir den Vorzug geben, ist dieses Wasser zersetzt worden, es hat seinen Sauerstoff an das Calcium zur Bildung von Kalkerde, und seinen Wasserstoff an das Fluor zur Bildung der Wasserstoffsäure abgegeben.

Diese Säure raucht stark an der Luft und ist sehr flüchtig. Ihr Kochpunkt, welcher nicht mit Sicherheit

bestimmt ist, liegt nicht bedeutend über +15°, weshalb sie, da sie nur schwierig in diesem concentrirten Zustande aufzubewahren ist, gewiſs nie so aufbewahrt werden darf. Eine ihrer ausgezeichnetsten Eigenschaften ist, das Glas anzufressen. Wenn man das Metallgefäſs, worin die concentrirte Säure aufbewahrt ist, unter Flaschen von Glas stellt, so findet man diese in Kurzem so angelaufen, daſs sie ihre Durchsichtigkeit verloren haben. Tropft man einen Tropfen der Säure auf ein Glas, so erhitzt sie sich, geräth sogleich in's Kochen, verfliegt als dicker Rauch, und läſst die Stelle, auf welcher sie sich befand, ausgefressen und mit einem Pulver bedeckt, welches aus den Bestandtheilen der Säure und des Glases besteht. Alle diese Wirkungen rühren von der ausgezeichneten Verwandtschaft der Säure zur Kieselsäure her, in Berührung mit welcher sie eine eigenthümliche gasförmige Verbindung bildet, welche ich später beschreiben werde. Aus diesem Grunde kann man sich keiner Glasgefäſse bei Bereitung oder zur Aufbewahrung dieser Säure bedienen; denn die Gefäſse werden davon zerfressen, und die erhaltene Säure enthält sehr viel Kieselsäure; und aus demselben Grunde konnte auch Scheele diese Säure nicht rein erhalten, denn er bediente sich zu ihrer Bereitung immer der Glasgefäſse. — Mit Wasser verbindet sich die Fluorwasserstoffsäure mit gleicher Heftigkeit wie die Schwefelsäure, und läſst man die Säure tropfenweise in Wasser fallen, so verursacht jeder Tropfen ein Zischen, gleich einem eingetauchten glühenden Eisen.

Die mit Wasser vermischte Fluorwasserstoffsäure wird mit Vortheil zu verschiedenem chemischen Behufe angewandt, und kann leichter aufbewahrt werden, weshalb man diese Säure lieber in dieser Form bereitet und anwendet. Zu diesem Behufe bedient man sich einer platten Bleiflasche, Tab. III. Fig. 10., in welcher der Fluſsspath mit Schwefelsäure vermischt wird. Diese Flasche wird mit einem eingeschmirgelten Pfropf von Blei verschlossen, welcher mit einer, wie in Fig. 11. abgebildeten, niederwärts gebogenen Röhre von Blei versehen ist.

In eine bleierne, mit destillirtem Wasser gefüllte Flasche wird die Röhre so eingeführt, daſs sie nur die Oberfläche des Wassers berührt. Die Flasche stellt man in kaltes oder mit Eis gemengtes Wasser. Wenn der Bleipfropf nicht dicht hält, so kann man die Fuge entweder mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit geschmolzenem Kautschuck bestreichen, welches sowohl den sauren Dämpfen, als der Temperatur des Apparates vollkommen widersteht. Die Erwärmung geschieht am besten mittelst einer Oellampe. Wenn die Röhre in dem Recipienten unter die Oberfläche des Wassers reicht, so geschieht es leicht, daſs durch zufällige Abkühlung des Apparates ein Theil der überdestillirten, mit dem Wasser vermischten Säure eingesogen, und die Operation dadurch verdorben wird. Als Recipient kann man auch, statt der Bleiflasche, einen Tiegel oder eine Schaale von Platin gebrauchen, in welche man Wasser gieſst, und die man in mit Eis gemengtes Wasser stellt; hierdurch hat man den Vortheil, daſs man besser sieht, wie die Leitungsröhre im Wasser steht. Man leitet die Säure so lange in's Wasser, bis es den gewünschten Grad von Concentration erlangt hat. — Es ist selten möglich einen von Kieselsäure so freien Fluſsspath zu bekommen, daſs man die erhaltene Säure als völlig davon frei betrachten kann. Sie muſs deshalb noch einer Operation unterworfen werden, welche darin besteht, daſs man so lange der Säure tropfenweise eine Auflösung von Fluorkalium zusetzt, als man noch einen gallertartigen Niederschlag dadurch entstehen sieht. Man kann auch so lange saures fluſssaures Kali in fester Form zusetzen, als dieses aufgelöst und durch Umrühren in dieselbe gallertartige Materie verwandelt wird. Dieser Niederschlag besteht aus Fluorkalium und Fluorkiesel (fluſssaurem Kieselkali). Sobald er sich abgesetzt hat, wird das Klare abgegossen und in einem kleinen Destillationsapparat von Platin umdestillirt. Das Destillat ist nun reine verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche in einer Flasche von Platin oder Gold aufbewahrt wird. Die beste Art, die Flasche zu verschlieſsen, ist mittelst eines auf den Hals der Flasche

geschraubten Deckels (Hütchens), welcher auf einen um den Hals der Flasche gelegten Ring von mit Wachs getränktem Leder drückt. Für eine schwache Säure, für deren Reinheit man weniger besorgt ist, kann man sich einer inwendig mit geschmolzenem Wachs überzogenen Glasflasche bedienen.

Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich zu den Metallen im Allgemeinen wie die Sauerstoffsäuren, und entwickelt mit denjenigen, welche das Wasser zersetzen, Wasserstoffgas. In concentrirtem Zustande sind diese Einwirkungen heftig, und wenn z. B. Kalium auf concentrirte Säure geworfen wird, so entsteht Explosion mit Feuererscheinung. Aber diese Säure löst auch verschiedene brennbare Körper auf, welche nicht von anderen Säuren, selbst nicht von Königswasser angegriffen werden. So löst sie, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, ungeglühten Kiesel, Zirconium, Tantalum auf, und wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird, so löst sie, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, geglühten Kiesel und Titan auf. Dagegen löst dieses Gemenge keines der edelen Metalle, wie Gold, Platin, auf, für welche das Königswasser das Auflösungsmittel ist. Verschiedene oxydirte Körper, welche nicht von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, lösen sich mit Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, z. B. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; und im Allgemeinen hat die Fluorwasserstoffsäure die Eigenschaft, sich mit anderen, besonders den schwächern Säuren, auf eine solche Weise zu verbinden, daſs dadurch Säuren gebildet werden, welche zu der eigenen Klasse von Wasserstoffsäuren mit zwei Radikalen gehören, deren ich S. 603. erwähnte, und wovon ich als Beispiel die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure anführte.

Gay-Lussac und Thénard warnen vor den Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure auf die Haut, die selbst in geringen Mengen äuſserst heftig und unerträglich schmerzhaft sind, und bösartige Wunden verursachen, welche langsam heilen. Man braucht nur die Haut mit der Spitze

einer Nadel zu berühren, die mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure befeuchtet ist, um sich einer schlaflosen Nacht und zuweilen sogar Fieberanfällen auszusetzen. Einige junge Chemiker, welche bei ihren Versuchen behülflich waren, und dabei unvorsichtigerweise ihre Finger einige Sekunden lang den Dämpfen der Säure aussetzten, bekamen davon schwere Schäden, die erst nach mehreren Wochen heilten. Die gewöhnliche Wirkung der Säure ist zuerst ein heftiger Schmerz auf der damit berührten Stelle, dann werden die umliegenden Theile weiſs und schmerzhaft, und obenauf bildet sich eine Blase mit einer dicken weiſsen Decke, welche Eiter enthält. Die Säure verbindet sich so mit der Haut, daſs sie selbst durch Kali nicht weggewaschen werden kann, wiewohl das Anfeuchten mit diesem den Schaden lindert; auch wird der Schmerz gemildert, wenn man die Blase so schnell wie möglich öffnet. Bei der verdünnten oder kieselhaltigen Fluorwasserstoffsäure verhindert die Anwesenheit des Wassers oder der Kieselsäure diese Wirkungen.

Wenn diese Säure, wie wir vermuthen, eine Wasserstoffsäure ist, so besteht sie aus 94,95 Th. Fluor und 5,05 Th. Wasserstoff. Wäre sie dagegen eine wasserhaltige Sauerstoffsäure, so würde sie aus 54,34 Th. Säure und 45,66 Th. Wasser bestehen, und die wasserfreie Säure würde, aus der Menge von Basis zu schlieſsen, welche zu ihrer Sättigung erforderlich ist, auf 100 Th. 74,74 Th. Sauerstoff enthalten, und ihre Sättigungscapacität würde gleich mit ihrem Sauerstoffgehalte sein, sie überträfe also alle anderen Säuren in der Sättigungscapacität.

Die Fluorwasserstoffsäure hat eine technische Anwendung, sie wird nämlich zum Graviren in Glas gebraucht. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirniſs und zeichnet in diesen Ueberzug, so daſs das Glas entblöſst wird. Man ätzt hierauf entweder mit der wäſsrigen oder mit der dampfförmigen Säure. In ersterem Falle formt man eine aufwärtsstehende Kante von Wachs um das Glas herum, und übergieſst es mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure. In dem anderen Falle vermischt man

Flufsspathpulver und Schwefelsäure in einem Platintiegel (oder einem Bleigefäfse), welcher dann mit dem gezeichneten Glase bedeckt wird; hierauf erwärmt man das Gefäfs so gelinde, dafs das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Bedient man sich flüssiger und verdünnter Säure, so erscheint das Gezeichnete polirt, hat man dagegen concentrirte oder dampfförmige Säure angewandt, so wird die Zeichnung matt und besser sichtbar. Die Ursache hiervon ist, dafs sich in den Strichen Fluorkiesel-Kalium festsetzt, welches durch die Einwirkung der Säure auf die Bestandtheile des Glases gebildet, dagegen aber, wenn die Säure verdünnt ist, von dem Wasser derselben weggespült wird, ohne sich befestigen zu können. Man benutzt diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure zur Entdeckung der Gegenwart von Fluor in Körpern, welche man untersuchen will. Diese Reaction bewirkt man so, dafs man ein Glas so stark erwärmt, dafs es, wenn es mit einem Stück Wachs bestrichen wird, einen dünnen Ueberzug von Wachs erhält. Nach der Erkaltung des Wachses zeichnet man mit der Spitze einer messingnen Nadel, z. B. einer Stecknadel, oder besser mit zugespitztem Blei oder Zinn hinein. Die zu untersuchende Materie wird zu feinem Pulver gerieben und mit Schwefelsäure in einem Platintiegel vermischt, welcher mit dem bezeichneten Glase bedeckt und dann +25° bis 30° mit der Vorsicht erwärmt wird, dafs das Wachs nicht schmilzt. Nach einer halben Stunde wird das Glas abgenommen und vorsichtig zum Schmelzen des Wachses erwärmt, welches mit einem Tuche abgewischt wird; enthielt nun die Probe Fluor, so erscheint die Zeichnung auf dem Glase sichtbar. War der Gehalt davon sehr geringe, so erscheint die Aetzung nicht unmittelbar, wenn man aber dann auf das Glas haucht, so wird sie sichtbar *). Hat man nun mit einem

*) Die Erklärung hiervon ist, dafs die Oberfläche des Glases ungleiche Mengen Wassers condensirt, da wo sie polirt und wo sie weniger glatt ist, wahrscheinlich durch ungleiche Wärme-Radiation, wodurch sich die matten Stellen nicht so schnell durch das Anhauchen erwärmen. Man braucht z. B. nur auf eine Fenster-

harten Körper, z. B. mit einer stählernen Spitze, in das Wachs gezeichnet, so kann die Zeichnung beim Anhauchen sichtbar werden, ohne dafs Flufssäure mitgewirkt hat. — Enthält die Probe Kieselsäure, so entsteht öfter keine Reaction. Man legt jene dann in eine an beiden Enden offene Glasröhre von 8 bis 10 Zoll Länge, entweder nahe an die eine Oeffnung, oder auf ein kleines, in die Röhre geschobenes Stück Platinblech, senkt dieses Ende der Röhre nach unten und erhitzt die Probe durch die Löthrohrflamme zum Glühen, wobei der Flamme eine solche Richtung gegeben wird, dafs die Producte vom Glühen durch die Röhre getrieben werden. Die Hitze treibt dann Fluorkiesel aus, welcher sich mit dem von der Flamme gebildeten Wasser in der Röhre condensirt und Kieselsäure absetzt, welche, wenn dann die Feuchtigkeit durch Erwärmung der Röhre verdunstet, als Ringe von Kieselsäure von der Gröfse der Tropfen zurückbleibt.

Fluorbor. (Fluorborsäure.) Unter diesem Namen versteht man eine Verbindung von Fluor und Bor, welche ausgezeichnete Eigenschaften einer Säure hat, und welche 1810 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt worden ist. Sie erhielten dieselbe, als sie ein Gemenge von 2 Th. feingeriebenem Flufsspath und 1 Th. verglaster Borsäure in einem an dem einen Ende verschlossenen Flintenrohre erhitzten. Die Borsäure wirkt erst bei vollem Weifsglühen auf den Flufsspath, wobei sich borsaurer Kalk bildet und ein Gas entwickelt wird, welches Fluorbor ist, und welches man über Quecksilber auffängt. Die Erklärung dieser Zersetzung ist, dafs sich das Metall Calcium im Flufsspath auf Kosten eines Theiles Borsäure zu Kalkerde oxydirt, welche sich dann mit einem anderen Theile Borsäure zu borsaurem Kalke verbindet. Der reducirte Bor verbindet sich mit dem freiwerdenden Fluor und entweicht als Gas. Ist dagegen die Fluorwasserstoff-

scheibe mit Agalmatolith, einem weichen Minerale, zu schreiben und wohl abzutrocknen, so ist das Geschriebene nicht sichtbar; so wie man aber darauf haucht, so wird es sichtbar.

säure eine Sauerstoffsäure, so wird die Flufssäure ganz einfach aus der Kalkerde ausgetrieben, und verbindet sich mit einem Antheile der im Ueberschusse zugesetzten Borsäure zu einer, aus Flufssäure und Borsäure bestehenden, Doppelsäure, woher der Name Fluorborsäure.

Nach John Davy's Versuchen kann diese Verbindung aus dem genannten Gemenge oder aus einem Gemenge von 1 Th. Flufsspath und 1 Th. wasserfreiem Borax (borsaurem Natron) erhalten werden, wenn man diese Gemenge in Glasgefäfsen, in ersterem Falle mit 8 und im letzteren mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure übergiefst und gelinde erhitzt. Auf diese Weise erhält man jedoch nach meiner Erfahrung ein durch Fluorkiesel sehr verunreinigtes Gas, sowohl durch die Kieselsäure im Flufsspathe, als die im Glase der Retorte.

Das Fluorborgas ist farblos und klar, bildet aber, wenn es in die Luft kommt, einen äufserst dicken Rauch. Sein spec. Gewicht ist 2,371. Es röthet Lackmuspapier, greift das Glas nicht an, und verkohlt und zerstört organische Materien fast in höherem Grade als Schwefelsäure. Es wird weder durch Glühhitze noch den elektrischen Funken zersetzt. Von den gewöhnlichen Metallen wird es selbst nicht bei voller Weifsglühhitze zersetzt. Dagegen wird es von den Radikalen der Alkalien und alkalischen Erden bei erhöhter Temperatur zerlegt. Bringt man Kalium hinein, so fängt es nach einer Weile an sich mit einer weifsen Haut zu überziehen; wird es erhitzt, so wird es dunkler an Farbe und endlich schwarz, und wenn die schwarze Kruste berstet, so entzündet es sich und brennt mit einem rothen Feuer, wobei Bor reducirt und Fluorbor-Kalium gebildet wird.

Das Fluorborgas wird von Wasser mit der gröfsten Heftigkeit und mit Erhitzung des Wassers eingesogen. Nach John Davy nimmt es bis zu 700mal sein Volum Fluorborgas auf, wobei sich das Volum des Wassers bedeutend vergröfsert und sein spec. Gewicht 1,77 wird. Die gesättigte Säure raucht an der Luft, und ist im höchsten Grade fressend und kaustisch. Wird sie erhitzt, so

entweicht erst $\frac{1}{5}$ vom Gase, und dann destillirt die Säure unverändert über. Sie erfordert zum Kochen eine hohe Temperatur, und gleicht nun, hinsichtlich ihrer äußeren Eigenschaften, der concentrirten Schwefelsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Fluorborgas bis zu 50 mal vom Volum der Säure aufgesogen, welche dadurch zähe und schwerfließend wird. Mit Wasser vermischt, entsteht ein weißer Niederschlag, welcher Borsäure ist.

Thénard giebt bei der Bereitung der flüssigen Säure die Vorschrift, das Gas durch eine gebogene Glasröhre in Quecksilber zu leiten, über welches man das zu sättigende Wasser gießt. Der Zweck hiervon ist, die unmittelbare Berührung des Wassers mit dem Gase in der Röhre zu verhindern, wobei leicht eine so schnelle Absorption entsteht, daß sie von der Gasentwickelung nicht ersetzt werden kann, und also die Flüssigkeit in den Apparat, woraus sich das Gas entwickelt, eingesogen wird. Die leichteste Art, diese flüssige Säure zu erhalten, ist jedoch ohne Zweifel die, daß man unmittelbar liquide und verdünnte Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure verbindet, und dann so weit abdampft, bis die Säure so concentrirt wird, daß sie unverändert überdestillirt. Wieviel Wasser sie in diesem Zustande enthält, ist nicht ausgemittelt.

Die hier beschriebene wasserfreie Verbindung besteht entweder aus 83,76 Th. Fluor und 16,24 Th. Bor, oder aus 47,94 Th. Flußsäure und 52,06 Th. Borsäure, in welchem Falle beide Säuren gleichviel Sauerstoff enthalten.

Bor-Fluorwasserstoffsäure. Wird Fluorborgas in Wasser aufgefangen, bis dieses scharf sauer zu werden anfängt, aber bei weitem noch nicht gesättigt ist, so bemerkt man, daß sich ein weißes Pulver abzusetzen anfängt, und wenn man die Flüssigkeit abkühlt, so schießt daraus eine nicht unbedeutende Menge Borsäure an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß das Fluorborgas die Neigung hat, daß es, wenn es einen oxydirten Körper trifft, einen Theil seines Bors austauscht, welcher sich auf Kosten dieses oxydirten Körpers zu Säure oxy-

dirt, während sich das Radikal jenes Körpers, an der Stelle des Bors, mit Fluor verbindet, und eine Verbindung von Fluor mit zwei brennbaren Körpern gebildet wird. Wenn Wasser der oxydirte Körper ist, welcher mit dem Fluorborgas in Berührung kommt, so oxydirt sich ein Theil Bor auf Kosten des Wassers zu Borsäure, welche dann frei wird und krystallisirt, und der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit Fluor zu Fluorwasserstoffsäure, welche in Verbindung mit dem nicht zersetzten Fluorbor bleibt. Hieraus entsteht nun eine sehr scharfe Säure, welche ihre sauren Eigenschaften eigentlich von der Fluorwasserstoffsäure hat, und welche wir Bor-Fluorwasserstoffsäure nennen können. Bei diesen Zersetzungen wird gerade $\frac{1}{4}$ von dem Bor abgeschieden, welches das Fluorborgas enthält, welcher oxydirte Körper es auch sein mag, auf dessen Kosten die Zersetzung geschieht. Wenn Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, selbst mit einer der schwächsten, in Berührung kommt, so oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten derselben und ihr Radikal verbindet sich mit Fluor; z. B. wenn die Säure Kali (das Oxyd von Kalium) trifft, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser und das Kalium mit Fluor, und hieraus entsteht eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkalium, ähnlich einem Doppelsalze, in welchem, wenn die Flufssäure eine Sauerstoffsäure wäre, flufssaure Borsäure und flufssaures Kali auf eine solche Weise mit einander verbunden wären, dafs die Borsäure die Rolle einer Basis spielte. So wenig man bei einer Säure diese Eigenschaft erwarten sollte, so ist sie doch bei der Borsäure, wenn die Rede von der Bildung von Fluorbor-Metallen ist, so stark, dafs die Borsäure, zu einem Fluormetall gemischt, einen Theil des Metalles oxydirt abscheidet. Z. B. Fluorkalium wird durch Zusatz von Borsäure stärker alkalisch als zuvor, und Fluorammonium, welches schwach sauer reagirt, entwickelt, bei dem Zusatze von Borsäure, den Geruch von Ammoniak und reagirt alkalisch; denn Bor ersetzt in diesen Fällen einen Theil Kalium oder Ammonium.

Die Bor-Fluorwasserstoffsäure wird von Borsäure zersetzt, wenn sie mit einander abgedampft werden, da erstere, bei einem gewissen Grade von Concentration, ihren Wasserstoff wieder fahren läſst, Bor aufnimmt und sich in flüssigen Fluorbor, oder in sogenannte Fluorborsäure verwandelt.

Fluorkiesel. (Fluſssaure Kieselerde.) Schon Scheele's Versuche zeigten, daſs sich die Fluſssäure mit der Kieselsäure zu einem Gas verbinden könne, von welchem jedoch sowohl Scheele als Bergmann anfangs glaubten, daſs es in Berührung mit Wasser Kieselerde hervorbringe, bis sich der Ursprung der letzteren durch die Bereitung der Fluorwasserstoffsäure in Metallgefäſsen offenbarte. Priestley zeigte zuerst, daſs die kieselhaltige Fluſssäure eine eigenthümliche Gasart bilde; aber der richtige Unterschied zwischen dieser und der Fluorwasserstoffsäure wurde dennoch nicht eher, als durch Gay-Lussacs und Thénards zuvor angeführte Arbeit über die Fluorwasserstoffsäure ausgemittelt.

Man erhält Fluorkieselgas auf folgende Weise: Gleiche Theile feingeriebener Fluſsspath und grobzerstoſsenes Glas, oder Quarzsand, werden wohl mit einander vermischt, und in einem passenden Gasentwickelungsapparate mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit wohl umgerührt. Die Gasentwickelung beginnt sogleich, und die Masse bläht sich auf, weshalb auch das Gefäſs geräumig sein muſs. Wenn der Sand oder das Glaspulver zu fein zertheilt ist, so geht die Gasentwickelung gleich anfangs mit so heftigem Aufblähen der Masse vor sich, daſs diese leicht in die Gasleitungsröhre getrieben wird und diese verstopft. Nach einer Weile muſs die Operation durch gelinde Wärme unterstützt werden. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Der Gasentwikkelungsapparat muſs sehr dicht sein, denn wenn das Gas einmal anfängt, durch irgend eine Oeffnung zu dringen, so setzt sich daselbst Kieselerde ab, auf welche es sehr schwer hält ein Lutum zu befestigen. Die Glasglocken, worin das Gas aufgesammelt wird, müssen inwendig bei

starker Wärme getrocknet sein, denn sie werden bei der geringsten, selbst nicht sichtbaren Feuchtigkeit unklar, durch Absatz von Kieselsäure, welche nicht abgewaschen werden kann.

Das erhaltene Gas ist farblos. Es hat einen eigenen, erstickenden, sauren Geruch und raucht an der Luft, wiewohl bei weitem nicht so stark wie das Fluorborgas. Sein spec. Gewicht ist 3,574. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert, und zu einem Liquidum hat es nicht condensirt werden können. Kalium, darin erhitzt, entzündet sich bei einer gewissen Temperatur und brennt. Das Product der Verbrennung ist eine dunkel chokoladenbraune Masse, welche, wenn das Kalium in einigem Ueberschuſs vorhanden war, aus Fluorkalium und Kalium haltendem Kiesel, oder wenn das Gas im Ueberschuſs war, aus Fluorkieselkalium und Kalium haltendem Kiesel besteht. Wird dieses Gas bei Weiſsglühhitze über metallisches Eisen geleitet, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisens eine äuſserst dünne Bedeckung von Fluoreisen und Kiesel, und dann geht das Gas unverändert durch. Das Fluorkieselgas treibt nicht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft die Kohlensäure aus trockenen kohlensauren Alkalien aus, und wird weder von diesen noch von borsauren Salzen absorbirt, so lange man auch diese Salze in dem Gase läſst; es wird aber bei gewöhnlicher Temperatur der Luft von einigen Fluormetallen, z. B. von Fluorkalium, so wie von den Hydraten der meisten oxydirten Körper eingesogen. Es wird von Wasser aufgenommen und zersetzt, wie ich weiter unten anführen werde, und wird auch von wasserfreiem Alkohol aufgenommen, welcher davon mehr als die Hälfte seines Gewichts condensirt. Er kann viel davon aufnehmen, ohne daſs das Gas zersetzt wird, d. h. ohne daſs sich Kieselsäure absetzt; wenn aber die Auflösung anfängt concentrirt zu werden, so gestehet sie zu einer Gelée und nimmt den Geruch von Aether an. Auch von Steinöl wird das Gas in geringer Menge und ohne Zersetzung eingesogen. — Von Ammoniakgas condensirt Fluorkieselgas sein

doppeltes Volum, und bildet damit ein flüchtiges Salz, welches später, unter den Ammoniaksalzen, beschrieben werden soll. Von oxydirten Körpern wird das Gas auf die Art zersetzt, dafs sich Kieselsäure abscheidet und Fluormetalle gebildet werden. Unter gewissen Umständen entstehen Fluorkieselmetalle.

Das Fluorkieselgas besteht entweder aus 71,68 Th. Fluor und 29,32 Th. Kiesel, oder aus 41,024 Th. Flufssäure und 58,976 Th. Kieselsäure, in welchem Falle beide Säuren gleiche Mengen Sauerstoff enthalten.

Kiesel-Fluorwasserstoffsäure. (Kieselhaltige Flufssäure.) Wenn Fluorkieselgas von Wasser aufgenommen wird, so erleidet es eine dem Fluorborgase vollkommen analoge, aber viel bemerkbarere Zersetzung, weil die Kieselsäure in Wasser wenig löslich, die Borsäure dagegen sehr löslich darin ist. Die Kieselsäure setzt sich in dem Wasser in einem gallertartigen Zustande ab und das Wasser wird sauer. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, Kiesel verbindet sich mit seinem Sauerstoff zu Kieselsäure, während der Wasserstoff mit Fluor eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoffsäure bildet, welche in concentrirtem Zustande scharf sauer ist. Wäre die Flufssäure eine Sauerstoffsäure, so bestünde diese Säure aus flufssaurer Kieselerde und wasserhaltiger Flufssäure.

Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man das Fluorkieselgas in Wasser; man darf aber dabei die Gasleitungsröhre nicht unter Wasser münden lassen, weil sie sonst in wenigen Augenblicken unfehlbar von der sich abscheidenden Kieselsäure verstopft wird. Entweder stellt man die Oeffnung der Röhre nahe über die Oberfläche des Wassers, worin das Gas aufgefangen werden soll, während man das Wasser in einer beständigen Bewegung erhält, oder man giefst einige Linien hoch Quecksilber auf den Boden des Gefäfses, welches das Wasser enthalten soll, und senkt die Oeffnung der Glasröhre in dieses Quecksilber, worauf man das Wasser darüber giefst. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es zersetzt wird. Das Quecksilber

verhindert nun die Berührung des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während der Operation geschieht es sehr leicht, dafs sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerbrochen werden. Die Flüssigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallert verwandelt. Um die flüssige Säure von der abgesetzten Kieselsäure zu trennen, bringt man die Masse auf ein Filtrum von reinem und starkem Leinen; die Säure fliefst dann ab und die Masse wird ausgeprefst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustande in Wasser so auflöslich ist, dafs dadurch die abgeseihte saure Flüssigkeit einen Ueberschufs an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern blofs in Wasser gelöst wäre.

Wenn Wasser vollkommen mit Fluorkieselgas gesättigt wird, so nimmt es nahe an $1\frac{1}{2}$ mal seines Gewichts davon auf, und gestehet zu einem halb durchsichtigen und gallertartigen Klumpen, welcher an der Luft raucht. Die Proportionen in der gesättigten Lösung sind so beschaffen, dafs wenn die Flufssäure eine Sauerstoffsäure wäre, der Sauerstoff des Wassers doppelt so grofs wie der der Flufssäure, und 3 mal so grofs wie der der aufgelösten Kieselsäure ist. Läfst man die so gesättigte Flüssigkeit mit der eingemengten Kieselsäure an einer mäfsig warmen Stelle stehen, so verdunstet sie allmählich vollkommen, und die Kieselsäure verbindet sich wieder in dem Augenblicke der Verdunstung mit der Fluorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff dabei wieder Wasser bildet. In Destillationsgefäfsen bedarf dieser saure Körper einer weit höheren Temperatur, als Wasser, um verflüchtigt zu werden. Die Kieselsäure, welche bei der Bildung der flüssigen Kiesel-Fluorwasserstoffsäure abgeschieden wird, beträgt $\frac{1}{3}$ von der in dem Fluorkiesel enthaltenen, so dafs sich der Fluorwasserstoff mit einer Menge Fluorkiesel verbunden hat, welcher 2 mal so viel Fluor enthält.

Die flüssige Säure hat einen rein sauren, durch nichts besonderes ausgezeichneten Geschmack, und gleicht in die-

ser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. a. Ihr ausgezeichnetster Charakter ist, mit neutralen Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, Niederschläge gewöhnlich von so gelatinösem Ansehen hervorzubringen, daſs man sie anfangs in der Flüssigkeit gar nicht bemerkt, und mit Barytsalzen einen weiſsen, krystallinischen Niederschlag zu geben, welcher sich nach einigen Augenblicken zeigt. Fast alle Salzbasen zersetzen diese Säure, wenn sie im Ueberschusse zugesetzt werden, indem sie Kieselsäure abscheiden und Fluormetalle bilden. Werden sie dagegen nur in der zur Sättigung der Fluorwasserstoffsäure erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man mit allen Salzbasen Doppelsalzen ähnliche Verbindungen, aus einem Fluormetalle bestehend, das chemisch mit einer Menge Fluorkiesel verbunden ist, welcher 2 mal so viel Fluor wie das Fluormetall enthält; die meisten dieser Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Sie haben die ausgezeichnetste Analogie mit denjenigen, welche von Bor-Fluorwasserstoffsäure gebildet werden. Verdünnte Kiesel-Fluorwasserstoffsäure kann bis zu einem gewissen Grade durch Abdunstung concentrirt werden, aber hierauf geht Fluorkieselgas weg und die Flüssigkeit wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure. Man kann diese Säure nicht ohne Wasser erhalten, d. h. es ist keine Verbindung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel bekannt, und bei einem höheren Grade von Concentration trennen sich beide. Dieser Umstand erklärt die paradoxe Erscheinung, daſs, obgleich die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure nicht im mindesten Glas angreift, dieselbe doch nicht auf Glas verdampft werden kann, weil dann dieses tief angegriffen wird; denn nachdem der Fluorkiesel in Gasform entwichen ist, so bleibt die Fluorwasserstoffsäure zurück, welche das Glas angreift. Wenn man deshalb prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Fluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man bloſs einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen, und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspühlen, welches dann einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterläſst. Dasselbe

findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkiesel-Metall enthält, und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. Auch dieser Umstand, dafs sich die Fluorwasserstoffsäure, in Ermangelung von Wasser, vom Fluorkiesel trennt, ist die Ursache, dafs wenn man Fluorkiesel-Metalle mit Schwefelsäure destillirt, man erst Fluorkiesel in Gasform und dann flüssige Fluorwasserstoffsäure erhält. Die beste Art, diese Säure so concentrirt als möglich zu erhalten, ist deshalb, in etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure Pulver von Bergkrystall (krystallisirter Kieselsäure) aufzulösen, und, wenn nichts mehr aufgelöst wird, das Klare abzugiefsen. Ist die Flüssigkeit zu wenig verdünnt, so entweicht ein Theil Fluorkiesel als Gas.

Mehrere Chemiker sind der Meinung, dafs die Kieselsäure, welche bei der Aufnahme des Fluorkiesels in Wasser abgeschieden wird, chemisch gebundenes Fluor enthalte; aber diefs ist nicht der Fall, denn es kann alle Fluorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen werden, wiewohl diefs langsam geht, und sie wird demnach nur mechanisch dadurch zurückgehalten, dafs der gelatinöse Zustand der Kieselsäure verhindert, dafs das Waschwasser alle die umschlossene flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure schnell wegspühlen kann.

Fluorkiesel und Borsäure. Wenn man zu Kiesel-Fluorwasserstoffsäure Borsäure setzt, so wird Kieselsäure ausgefällt, aber selbst ein Ueberschufs von Borsäure fällt nicht den ganzen Gehalt aus. Wird krystallisirte Borsäure in Fluorkieselgas gebracht, so wird das Gas langsam absorbirt. Von verglaster und feingeriebener Borsäure wird nichts aufgenommen. 100 Th. krystallisirte Borsäure nehmen 129 Th. Fluorkieselgas auf. Diefs entspricht einem solchen Verhältnisse, dafs wenn die Flufssäure eine Sauerstoffsäure wäre, in der neuen Verbindung Flufssäure, Borsäure, Kieselsäure und Wasser, jedes für sich genommen, gleiche Mengen Sauerstoff enthalten würden. Die gesättigte Verbindung ist ein weifses Pulver, wel-

welches beim Uebergieſsen mit Wasser dieses abstöſst. Nach einiger Zeit wird es indessen vom Wasser aufgenommen, wobei sich dieses gelinde erwärmt und $\frac{1}{4}$ von der Kieselsäure der Verbindung in gelatinösem Zustand unaufgelöst zurückläſst. Im Wasser löst sich dabei eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkiesel in einem solchen Verhältniſs auf, daſs ersterer 3 mal mehr Fluor enthält, als letzterer, und welche entstehen würde, wenn Kieselsäure zu Bor-Fluorwasserstoffsäure gesetzt und der Wasserstoff gegen Kiesel ausgetauscht würde. Setzt man zu dieser Auflösung eine Salzbasis, so wird Kieselsäure ausgefällt und das Radikal der Salzbasis tritt an die Stelle des Kiesels.

Fluorwasserstoffsäure mit anderen Säuren. Fluorwasserstoffsäure hat eine groſse Neigung, sich mit anderen schwächeren Säuren zu verbinden, und ich werde später eine Menge merkwürdiger Verbindungen beschreiben, welche dieselbe mit Metallsäuren bildet. Die Erfahrung hat gezeigt, daſs sie sich auch mit den niedrigsten Säuren des Schwefels und Phosphors verbindet, und daraus mit den Salzbasen eigene Verbindungen entspringen, welche jedoch noch nicht so untersucht sind, daſs ich hier etwas darüber anführen könnte. So viel kann indeſs im Allgemeinen bemerkt werden, daſs, wenn es richtig ist, die Fluſssäure als eine Wasserstoffsäure zu betrachten, ihr Radikal darin eine groſse Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff hat, daſs sich seine Verbindungen mit den Metalloïden und den elektronegativen Metallen wie Säuren verhalten. Seine Verbindungen mit den elektropositiven dagegen sind mehr den Salzbasen, als den Säuren, ähnlich; jedoch haben sie, ähnlich den elektropositiven Oxyden, die Eigenschaft, sich mit elektronegativen Oxyden zu verbinden, und eine groſse Neigung, sich mit elektronegativen Fluormetallen und Fluormetalloïden zu vereinigen. So z. B. ist im borsauren Kali das Oxyd (d. h. die Sauerstoffsäure) von Bor mit dem Oxyd von Kalium (dem Kali) gerade so verbunden, wie im Fluorborkalium Fluorbor mit Fluorkalium verbunden ist, und man braucht bloſs Fluor mit

einer entsprechenden Menge Sauerstoff auszutauschen, um Fluorborkalium in borsaures Kali zu verwandeln, oder umgekehrt, um letzteres in Fluorborkalium zu verwandeln. Aus diesem Gesichtspunkte haben diese Verbindungen ein besonderes Interesse, und in Zukunft werden wir vielleicht eben so ausgedehnte Reihen durch Fluor gebildeter Verbindungen kennen lernen, wie wir sie nun von den Verbindungen der oxydirten Körper kennen.

4. Schwefelwasserstoffsäure. (Hydrothionsäure.)

Diese gewöhnlich unter dem Namen Schwefelwasserstoffgas bekannte Säure (S. 215.) wird erhalten, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel und Wasserstoff im Entstehungszustande mit einander verbinden. Diese Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas, und kann meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden.

Will man eine sehr rasche Gasentwickelung bewirken, so nimmt man fein geriebenes Schwefeleisen *) und eine etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit 4mal so viel Wasser verdünnt; bedarf man aber nur einer langsamen Entwickelung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trockenes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden, aber die Heftigkeit, womit diese von Säuren zersetzt werden, macht sie zu diesem Zwecke weniger tauglich. Man schreibt

---

*) Es ist nothwendig, daſs dieses Schwefeleisen kein Eisen oder keinen Schwefel im Ueberschuſs enthalte. Im ersteren Falle wird das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und in letzterem wird das Schwefeleisen nicht zersetzt. Die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweiſshitze erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten.

auch vor, zu diesem Behufe Schwefelantimon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; aber dieses Verfahren ist kostbarer, und das Gas enthält dann immer einen Antheil in demselben verdampfter Chlorwasserstoffsäure. Man mufs das Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besonderen Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwickelung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien.

Wenn man dieses Gas in Gasform aufsammeln will, so geschieht diefs am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in bemerklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählich zersetzt. Zum Beweise, dafs das Gas rein ist, mufs es ohne Rückstand von kaustischem Kali absorbirt werden und darf nicht Kalkwasser trüben. Die fremden Materien, wodurch das Gas verunreinigt sein kann, sind: *a)* Wasserstoffgas, wenn das Eisen nicht mit Schwefel gesättigt war, und *b)* kohlensaures Gas, wenn man Schwefelkalium, Natrium oder Calcium anwendet.

Die Schwefelwasserstoffsäure gehört zu den coërcibeln Gasen. Wenn man in eine an beiden Enden zugeschmolzene krumme Glasröhre Schwefeleisen mit etwas Chlorwasserstoffsäure einschliefst, so wird die gebildete Schwefelwasserstoffsäure liquid und kann von der Eisenauflösung abdestillirt werden, wenn das leere Ende der Röhre künstlich mit Schnee und Kochsalz abgekühlt wird. Sie ist, nach Faraday's Beschreibung, ein farbloses, klares und so aufserordentlich leicht bewegliches Liquidum, dafs Aether im Vergleich damit schwerfliefsend zu sein scheint. Sie bricht das Licht stärker, als Wasser, oder wenigstens stärker, als schweflichte Säure. Ihr spec. Gewicht ist ungefähr 0,9, und sie braucht bei $+10°$ Temperatur 17 Atmosphären Druck, um liquid zu bleiben. Wird die Röhre zerbrochen, so verwandelt sich die Säure im Augenblick in Gas.

Die Schwefelwasserstoffsäure hat einen eigenen star-

ken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Cubikzoll davon in die Luft eines gröſseren Zimmers gelassen, ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden, und der Geruch ist bei diesem Körper eines der empfindlichsten Reagentien. Läſst man das Gas aus der Entwickelungsröhre gegen die Zunge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos. Sein spec. Gewicht ist, nach Thénards und Gay-Lussacs Wägung, 1,1912. Es ist, wie das schweflichtsaure Gas, etwas schwerer, als es nach der Berechnung von der Sättigungscapacität des Schwefels ausfallen sollte. Es läſst sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und mit starker Entwickelung von schweflichtsaurem Gas. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Heftigkeit. Es braucht $1\frac{1}{2}$ mal sein Volum Sauerstoffgas, um vollkommen zu verbrennen, und giebt ein gleiches Volum schweflichtsaures Gas und etwas Wasser. Setzt man weniger Sauerstoff zu, so bleibt ein Antheil Schwefel unverbrannt. Ein Gemenge von trockenem Sauerstoffgas und trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, kommt es aber mit etwas Wasser in Berührung, so setzt sich bald Schwefel ab. Die Ursache hiervon wird sein, daſs das vom Wasser absorbirte, und folglich liquide Schwefelwasserstoffgas leichter, als das gasförmige, zersetzt wird. Werden Chlorgas und Jodgas mit Schwefelwasserstoffgas gemengt, so scheiden sie Schwefel ab, und bilden gasförmige Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure. Im Ueberschusse zugesetzt, verbinden sie sich auch mit dem Schwefel. Schweflichtsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas wirken in trockenem Zustande nicht, oder nur wenig auf einander. Berühren sie sich aber bei Gegenwart von Wasser, so condensiren sie sich einander. Nach Thénard condensirt 1 Th. schweflichtsaures Gas 2 Th. Schwefelwasser-

stoffgas, und bildet ein Gemenge von Schwefel und Wasser. Nach Thomson condensirt 1 Volum schweflichte Säure 1½ Volum Schwefelwasserstoffgas, und es entsteht daraus ein gelbes Magma von schwach saurem und hintennach beißsendem Geschmack, welches beim Erhitzen zuerst schmilzt, und dann zersetzt wird. Thomson betrachtet es als etwas Anderes, als ein bloßes Gemenge von Schwefel und Wasser, und schließt es aus dem sauren Geschmacke, der Schwerschmelzbarkeit, welche größer, als die des Schwefels, sein soll, und aus dem Umstande, daß es, mit Wasser oder Alkohol vermischt, diese milchicht macht, und er hält es für eine eigene Säure, welche sich jedoch nicht ohne Zersetzung mit Salzbasen verbinden kann, und welche mit Kali nur Hepar (Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali) bildet. Diese Materie bedarf einer neuen Untersuchung. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Schwefelwasserstoffgas schwierig eingesogen; die Säure trübt sich von Schwefel und nimmt den Geruch von schweflichter Säure an. Gießt man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche etwas rauchende Salpetersäure, so wird das Gas im Augenblicke zersetzt, die Flasche erfüllt sich mit Dämpfen von salpetrichter Säure, und es setzt sich Schwefel auf der inneren Seite der Flasche in Menge ab. Verschließt man die Flasche mit dem Finger, so wie die Säure zugesetzt ist, so fängt das Gas Feuer, und der Finger wird von einer nur wenig gewaltsamen Explosion gelüftet. Die Ursache der Entzündung ist, daß, indem durch die Verschließung der Flasche sich das Gas nicht ausdehnen kann, die Hitze so verstärkt wird, daß sich das Gas entzündet. Der Versuch ist ohne Gefahr in Flaschen von 3 bis 6 und 8 Cubikzoll Inhalt. Wird Schwefelwasserstoffgas mit einem gleichen Volum Stickstoffoxydgas vermischt, so zersetzen sich beide langsam einander, es setzt sich Schwefelammonium oder Hydrothionammonium ab, und es bleibt Stickstoffoxydgas übrig.

Wenn Schwefelwasserstoffgas, ohne Beimengung eines anderen Gases, durch eine glühende Röhre geleitet wird,

so wird es einem geringen Theile nach zersetzt, es bildet sich Wasserstoffgas, und es setzt sich Schwefel an die kälteren Theile ab. Dieselbe Veränderung wird durch den elektrischen Funken bewirkt, wiewohl sie aber dann noch viel schwieriger vor sich geht. Zinn und Blei (wahrscheinlich auch die meisten anderen Metalle) verbinden sich, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas bis zum Schmelzen erhitzt werden, mit dem Schwefel, und hinterlassen reines Wasserstoffgas von demselben Volum, wie das des Schwefelwasserstoffgases. Wird eines der metallischen Radikale der Alkalien, z. B. Kalium, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, hinterläſst aber nur die Hälfte vom Volum des Gases an Wasserstoffgas. Die Ursache hiervon ist, daſs das Schwefelkalium, welches sich auf Kosten der einen Hälfte des Gases bildet, sich mit der andern Hälfte unverändert verbindet und ein eigenes Salz, Hydrothionkalium, bildet. Wird Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd geleitet, so entsteht ein Schwefelmetall und Wasser, bei den meisten bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und unter Erwärmung der Masse, aber bei einigen erst in der Glühhitze; wenn man z. B. Schwefelwasserstoffgas über glühende kaustische, d. h. von Wasser und Säuren freie, Kalkerde leitet, so erhält man Wasser, welches abdestillirt, und Schwefelcalcium bleibt zurück. Fast alle Metallsalze, sowohl in trockener als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersetzt; Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so leitet sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockene Metallsalze, gewöhnlich schwarz oder braun, zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, daſs sie mit dem Geruch als Reactionsmittel wetteifern. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsaurem Blei auf ein Papier

und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine, Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar) getaucht ist, unter den anderen Deckel legt und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle, wie Silber, Kupfer, Messing, laufen davon an, so daſs man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe u. dergl., verwahren muſs, wenn sie sich nicht auf der Oberfläche mit Schwefel verbinden und anlaufen sollen. Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt sein, daſs sie einen höchst unbehaglichen Geruch hat, ohne daſs sie deshalb beim Einathmen schädlich ist. Aber in gröſserer Menge bewirkt es Entzündung in der Luftröhre und den Lungen, die sich schwierig heilen läſst, und in noch gröſserer Menge eingeathmet, bewirkt es sogleich den Tod. Thénard führt an, daſs Vögel in einer Luft sogleich sterben, welche nicht mehr als $\frac{1}{1500}$ ihres Volums Schwefelwasserstoffgas enthält, und daſs ein Hund stirbt, wenn die Luft $\frac{1}{8}$ Procent davon enthält.

Schwefelwasserstoffgas wird langsam von Wasser aufgenommen. Nach de Saussure's Versuchen, nimmt Wasser bei $+18°$ $2\frac{1}{2}$mal sein Volum davon auf; nach denen von Thénard und Gay-Lussac, bei $+11°$ 3mal sein Volum. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchicht und unklar, aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas vom Gase zersetzt und Schwefel fällt. Wird die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an, sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung. In verschlossenen Gefäſsen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus getrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt,

welche das Gas zersetzen, z. B. Chlor, Jod, schweflichte Säure, Salpetersäure u. a., wobei die Flüssigkeit getrübt und Schwefel gefällt wird. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit, und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall.

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten. Diese Wasser werden hepatische genannt und oft als Heilmittel angewandt. Sehr viele Quellen in Schweden enthalten dieses Gas, aber in so geringer Menge, daſs es nur durch den Geruch entdeckt werden kann, wenn man ein Glas zur Hälfte mit dem Wasser füllt, dasselbe mit der Hand bedeckt, und es dann nach einigem Umschütteln unter die Nase hält. In diesen Wassern ist das Schwefelwasserstoffgas nicht selten ein Product der Fäulniſs organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde versteckt liegen. In der Pharmacie bereitete man ehemals einen sogenannten *Liquor probatorius* zur Entdeckung eines Bleigehaltes im Weine; dieſs war eine Flüssigkeit, welche zugleich Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Schwefelwasserstoffgas wird auch von Alkohol aufgelöst, welcher, nach de Saussure, bis zu 6mal sein Volum davon aufnehmen kann. Diese Lösung erhält nach einigen Tagen einen eigenen Nebengeruch, welcher eine gegenseitige Zersetzung des Gases und des Alkohols anzuzeigen scheint.

Schwefelwasserstoff kann sich mit den ersten Schwefelungsstufen verschiedener Metalle, besonders mit denen der Alkali bildenden Metalle, verbinden. Man hat diese Verbindungen Hydrothionsalze genannt. Der Schwefelwasserstoff in denselben enthält eben so viel Schwefel, wie das Schwefelmetall, womit er verbunden ist.

Die Schwefelwasserstoffsäure besteht aus 94,176 Th. Schwefel und 5,824 Th. Wasserstoff, und es ist wahrscheinlich, daſs sie aus 2 Volum Wasserstoffgas und 1 Volum Schwefelgas, zu 2 Volum condensirt, besteht.

Ihre Anwendung als Reagens in der Chemie ist sehr ausgedehnt.

Der Schwefel kann sich auch noch in einem andern Verhältnisse mit dem Wasserstoff verbinden, und giebt dabei einen Schwefelwasserstoff in tropfbarflüssiger Gestalt. Dieser wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, welches aus kohlensaurem Kali durch Schmelzen mit Ueberschuſs an Schwefel bereitet worden ist, in verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen einträpfelt. Die Radikale der Alkalien verbinden sich, in der sogenannten Hepar, mit einer nach Verhältniſs weit gröſseren Menge Schwefel, als das Eisen im Schwefeleisen, daher, wenn diese Verbindungen durch Säuren zerlegt werden, sich mehr Schwefel ausscheidet, als erforderlich ist, um mit dem, bei der Oxydation des Metalls frei gewordenen, Wasserstoff Schwefelwasserstoffgas darzustellen.

Wenn man eine Säure tropfenweise in die hepatische Auflösung gieſst, so schlägt sich Schwefel nieder, indem Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht. Wenn man aber umgekehrt, nach der obigen Vorschrift, die hepatische Auflösung in die Säure gieſst, so tritt der meiste Schwefel mit dem Wasserstoff in Verbindung, und es wird der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff erzeugt. Wenn diese Operation gelingen soll, so müssen die Flüssigkeiten weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein, und im lauwarmen Zustande unter stetem Umschütteln vermischt werden. Es bildet sich dabei ein gelblicher, öländlicher Körper, der zu Boden sinkt, und der, wenn nicht allzuviel Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht, durchsichtig ist. Warum sich dieser Körper nur in einer sauren Flüssigkeit bildet, und in einer alkalischen augenblicklich zerstört wird, können wir jetzt nicht genügend erklären; dasselbe ist aber auch mit dem Superoxyde des Wasserstoffs der Fall, indem die Säuren seine Existenz begünstigen, und die Alkalien die Trennung seiner Bestandtheile befördern.

Der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff zersetzt sich

nach und nach in Schwefel und in Schwefelwasserstoffgas, auch in gut verstopften Flaschen, welche davon leicht zersprengt werden können. Sammelt man ihn auf Löschpapier, so verfliegt erst etwas Schwefelwasserstoffgas, dann aber bleibt eine gelbliche, den Fingern wie Terpenthin anklebende, halbdurchsichtige Masse zurück, die einen eigenen, dem des Schwefelwasserstoffgases unähnlichen, widerlichen Geruch hat, und welche erst nach einigen Tagen völlig erstarrt.

Wenn man den tropfbarflüssigen Schwefelwasserstoff noch in der sauren Flüssigkeit erhitzt, so kann diese ziemlich lange gekocht werden, ehe er ganz in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel zerlegt wird. Die Dämpfe der kochenden Flüssigkeit, nachdem sie nicht mehr so stark nach Schwefelwasserstoff riechen, haben den eigenthümlichen Geruch der öläbnlichen Verbindung, greifen die Nase und die Augen, beinahe wie Cyangas, an, und setzen auf kalte Körper eine trübe, milchähnliche Flüssigkeit ab.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht ausgemittelt. Wenn der Wasserstoff darin mit einer der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums entsprechenden Menge Schwefel verbunden sein sollte, so wäre er darin mit 5 mal so viel Schwefel, wie im Schwefelwasserstoffgase, vereinigt. Da aber, bei der Bildung dieser Verbindung, immer etwas Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, so wäre es wohl möglich, daſs er mehr Schwefel enthielte.

Kohlenstoff-Schwefelwasserstoffsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich eine Verbindung von Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, analog z. B. derjenigen von Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor. Dieser saure Körper wurde in isolirter Gestalt zuerst von Zeise dargestellt, wiewohl seine Verbindungen mit Salzbasen schon vorher bekannt waren. Er wird nach Zeise's Vorschrift auf folgende Weise erhalten: Man sättigt wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas (dessen Bereitung späterhin beschrieben wird), und löst in einem wohl ver-

korkten Gefäße Schwefelkohlenstoff in der so erhaltenen Flüssigkeit auf. Nach einer Weile setzt sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Bildung 1 bis 1½ Stunde lang fortfährt. Dieses Pulver ist ein Salz, welches aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff besteht. Es wird zuerst mit Alkohol, und dann mit Aether ausgewaschen; denn von Wasser wird es zersetzt. Wird es hierauf mit zuvor etwas verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übergossen, so scheidet sich eine ölartige, rothbraune, durchscheinende Flüssigkeit aus, ohne daſs sich dabei eine in Betracht kommende Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man muſs hierauf das Gemenge sogleich mit viel Wasser verdünnen, worin dann die ölartige Säure in reinerem Zustande zu Boden sinkt. Sie ist indeſs von keinem langen Bestande, sondern fängt bald an sich zu zersetzen, und zwar gleich stark in reinem und in saurem Wasser. Diese Säure röthet das Lackmuspapier und treibt auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen, z. B. aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Baryt, mit welchen sie eigene, in Wasser lösliche Verbindungen bildet. Sie fällt die Auflösungen von Bleioxyd mit rother, die von Quecksilberoxyd mit gelber, und die von Kupferoxyd mit brauner Farbe, aber diese Verbindungen bestehen nicht lange unter Wasser, sondern verwandeln sich in Schwefelmetalle, während Schwefelkohlenstoff abgeschieden und zersetzt wird.

Diese Säure besteht aus Schwefelwasserstoff, welcher mit einer Menge Schwefelkohlenstoff verbunden ist, die doppelt so viel Schwefel, als der Schwefelwasserstoff, enthält, und dem Gewichte nach beträgt dieſs 30,9 Schwefelwasserstoff und 69,1 Schwefelkohlenstoff. Wird die Zusammensetzung nach dem Volum der Elemente in Gasform berechnet, so besteht sie aus 1 Volum Kohlenstoff, 2 Volum Wasserstoff und 3 Volum Schwefel, von welchem letzteren das eine mit dem Wasserstoff und die beiden anderen mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Kommt diese Säure mit einer Salzbasis in Berührung, so oxydirt sich der Wasserstoff durch deren Sauerstoff, das Metall

verbindet sich mit dem Schwefel, und das Schwefelmetall mit dem Schwefelkohlenstoff, gleich wie sich bei der Sättigung der Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Basis das Fluormetall mit Fluorbor verbindet. Wenn man sich vorstellt, daſs in den Salzen, welche durch die Verbindung eines Schwefelmetalles mit Schwefelkohlenstoff entstehen, der Schwefel gegen eine verhältniſsmäſsige Menge Sauerstoff ausgetauscht werde, so würden daraus kohlensaure Salze in dem gewöhnlichen Sättigungsgrade der Kohlensäure entstehen. Diese Verbindungen können auſserdem ohne Hülfe der Säure erhalten werden, wenn ein Schwefelmetall, z. B. in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium, mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird.

Wir haben allen Grund zur Vermuthung, daſs sich die Schwefelwasserstoffsäure mit elektronegativen Schwefelmetallen, z. B. Schwefelselen, Schwefelarsenik u. a. zu entsprechenden sauren Körpern, verbinde; man hat aber bis jetzt noch keine Versuche zur Hervorbringung dieser sauren Körper angestellt.

II. Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

1. Cyanwasserstoffsäure. (Blausäure. Hydrocyansäure.)

Wenn man die Blätter des Pfirsichbaums und Kirschlorbeers *(Prunus Laurocerasus)*, ferner die Schaalen der bitteren Mandeln und die Kerne verschiedener Steinfrüchte mit Wasser destillirt, so nimmt das destillirte Wasser den Geruch und Geschmack dieser Körper an, und wenn man es mit einer gesättigten Auflösung von Eisen in Kohlensäure vermischt, so entsteht nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag. Dieser Niederschlag, den man Berlinerblau nennt, ist das charakteristische Kennzeichen der Cyanwasserstoffsäure, die von ihrer Eigenschaft, das Eisen mit einer schönen blauen Farbe zu fällen, den Namen Blausäure erhalten hat.

Sie war schon lange vorher als ein Product des Brennens thierischer Stoffe mit Alkali bekannt, ehe man sie in der Natur fertig vorfand. Ihre Eigenschaften waren zum Theil schon vom Anfange des vorigen Jahrhunderts an bekannt, ohne daſs man die Säure selbst kannte, welche erst Scheele an's Licht brachte und aus dem Berlinerblau abscheiden lehrte.

Scheele gab für die Bereitung derselben folgende Vorschrift: 2 Theile Berlinerblau *) werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 1 Theile rothem Quecksilberoxyd in 6 Theilen Wasser gekocht und während des Kochens beständig umgerührt. Das Quecksilber verbindet sich mit dem färbenden Bestandtheil im Berlinerblau und wird im Wasser aufgelöst, indem Eisenoxyd unaufgelöst zurückgelassen wird. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste aber mit 2 Theilen kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene Lösung, welche nun Cyanquecksilber enthält, wird hierauf mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisenfeilspähnen und $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausscheidet. Man gieſst die Flüssigkeit sodann ab und destillirt sie bei gelinder Wärme in einem gut lutirten Apparate so lange, bis ein Viertheil davon übergegangen ist. Die Eisenfeilspähne entbinden Wasserstoff, indem sie sich oxyduliren, der Wasserstoff zerlegt dabei die Quecksilber-Verbindung, und das Quecksilber wird in metallischer Gestalt niedergeschlagen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem neugebildeten Eisenoxydul, und die Cyanwasserstoffsäure, welche dadurch entstehet, geht beim Destilliren mit dem Wasser über.

Die Kenntnisse, welche wir durch Scheele's Versuche über die Natur der Cyanwasserstoffsäure erhielten, waren indessen höchst unvollständig, und wir haben von Gay-Lussac eine ausführlichere und sehr lehrreiche

---

*) Dieses muſs sehr fein gepulvert, und, wenn es beim Reiben zusammenbäckt, mit etwas Weingeist angefeuchtet werden, damit es recht fein gerieben werden könne.

Arbeit darüber erhalten. Nach seiner Angabe erhält man die Säure auf folgende Weise. An eine tubulirte Retorte wird das eine Ende einer ¾ bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht angekittet, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingekittet wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Drittheil ihrer Länge mit grob gestoſsenem Marmor, die zwei anderen Drittheile aber füllt man mit grob gepulvertem, geschmolzenem Chlorcalcium. In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen; dabei ist zu bemerken, daſs man einen Ueberschuſs des Cyanquecksilbers anwende, um zu vermeiden, daſs keine Chlorwasserstoffsäure mit übergehe. Zum Auffangen der mit der Cyanwasserstoffsäure etwa übergehenden Chlorwasserstoffsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, von welchem die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wird, indem kohlensaures Gas ausgetrieben wird. Es geht aber dabei Cyanwasserstoffsäure verloren, die mit dem kohlensauren Gase verdunstet, und für welche man entweder an der Röhre, oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben muſs, den man verschlieſsen kann. Beim gelinden Erwärmen der Retorte destillirt die Cyanwasserstoffsäure über und condensirt sich zuerst um den Marmor herum in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage forttreibt, welche durch ein erkältendes Gemenge eiskalt erhalten werden muſs. Nach Vauquelin erhält man diese Säure mit noch geringerer Mühe, wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt und an dem einen Ende Schwefelwassertoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet wird. Wenn man die Röhre dabei mit warmen Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure am anderen Ende ab und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit abbricht, ehe noch die Zerlegung bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das Cyanquecksilber,

welches dabei noch übrig bleibt, kann dann mit Wasser ausgezogen werden, und geht so nicht verloren.

Die auf diese Weise bereitete Cyanwasserstoffsäure hat folgende Eigenschaften. Sie ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bittern Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bittern Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr specifisches Gewicht ist bei +7° Wärme 0,7058, und bei +18° =0,6969. Sie kocht bei 26°,5, und wird bei —15° fest, indem sie Krystallgestalt annimmt, die zuweilen den feinstrahligen Krystallisationen des salpetersauren Ammoniaks nicht unähnlich ist. Sie verdunstet an der Luft mit solcher Schnelligkeit, daſs sie selbst bei +20° eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Bei einer Temperatur über +26°,5 ist sie gasförmig und hat ein specifisches Gewicht von 0,9476. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Sie ist sowohl in Gasgestalt, als innerlich genommen, eines der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der gröſsten Vorsicht umgehen muſs. Man erzählt, daſs vor nicht langer Zeit ein Chemiker, welcher diese Säure bereitete und zufällig etwas davon auf den bloſsen Arm brachte, wo es durch die Wärme desselben schnell verdunstete, binnen zwei Stunden durch die giftigen Wirkungen der Cyanwasserstoffsäure gestorben sei. Auch die nach Scheele's Vorschrift bereitete wäſsrige Cyanwasserstoffsäure, und die, welche man durch Destilliren der Blätter des Kirschlorbeers mit Wasser erhält, ist ein sehr starkes Gift, und das Verschlucken einer geringen Menge davon zieht in ganz kurzer Zeit den Tod nach sich. Seitdem man eine Lösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser in der Heilkunde anwendet, hat man ein Verfahren erfunden, diese Auflösung leicht und immer gleich stark zu bereiten, welches darin besteht, daſs man Cyanquecksilber in Wasser auflöst, bis dieses gesättiget ist, dann so lange Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis das Quecksilber gefällt ist, hierauf aber den Ueberschuſs

an Schwefelwasserstoff mit etwas kohlensaurem Blei weggeschafft. Man läfst nachher die Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche abklären, und giefst sodann das Klare ab.

Die Cyanwasserstoffsäure wird sehr schnell zersetzt, selbst in vollkommen verschlossenen Gefäfsen, und sogar wenn sie vor dem Zutritt der Luft ganz bewahrt wird, wie z. B. im leeren Raume des Barometers. Die Zerlegung beginnt ziemlich schnell. Gay-Lussac führt an, dafs sie zuweilen schon in Zeit von einer Stunde vor sich gegangen sei, dafs er sie aber auch zuweilen 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, dafs sie eine röthlich-braune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sich in kurzem eine kohlenartige Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. Wenn die Flasche nicht gut verkorkt ist, so bleibt bald nur eine kohlenartige Masse zurück, welche dem Wasser keine Farbe mehr giebt, die aber eine eigene Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff in fester Gestalt ist. (Vergl. S. 298.) Die Säure wird dabei in Cyanammonium, welches verdunstet, und in den erwähnten kohlenhaltigen Körper zerlegt; eine beständige Gasart hingegen wird dabei nicht gebildet. Wenn Schwefel in cyanwasserstoffsaurem Gase erhitzt wird, so verschluckt derselbe das Gas, und wenn man ihn damit sättiget, erhält man eine feste Verbindung von gelblicher Farbe und Spuren eines krystallinischen Gefüges, die sich in Wasser auflöst und die Bleisalze nicht fällt, mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden aber zu eigenen, bis jetzt noch nicht untersuchten Salzen verbindet.

Phosphor, in cyanwasserstoffsaurem Gase erhitzt, wird unverändert sublimirt. Leitet man das Gas über glühendes Eisen, so wird es gröfstentheils zerlegt; um das Eisen herum setzt sich Kohle ab, und dabei wird ein aus gleichen Maafstheilen Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehendes Gasgemenge mit etwas unzersetzter Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welches sich auffangen läfst. Wenn

man

man Kalium in cyanwasserstoffsaurem Gase erhitzt, so absorbirt es das Gas und läſst eine Menge Wasserstoff zurück, welche der Hälfte des Volumens der Säure gleich ist. Die Cyanwasserstoffsäure wird dabei zerlegt, und das Kalium verbindet sich mit dem Cyan, während der ganze Wasserstoff ausgeschieden wird.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht nach Gay-Lussacs Analyse aus 3,65 Theilen Wasserstoff und 96,35 Theilen Cyan. Oder, wenn man ihre Zusammensetzung nach dem Gewichte der Elemente bestimmt, aus 44,27 Theilen Kohlenstoff, 52,08 Theilen Stickstoff und 3,65 Theilen Wasserstoff. Verwandelt man diese Gewichte in Maaſstheile, und setzt dabei voraus, daſs das Kohlenoxydgas zur Hälfte seines Volums aus Sauerstoffgas, zur andern Hälfte aber aus Kohlenstoff in Gasgestalt besteht; so ist die Cyanwasserstoffsäure aus gleichen Theilen Stickstoffgas, Wasserstoffgas und gasförmigen Kohlenstoff zusammengesetzt, die sich bei ihrer Vereinigung um Ein Volum (oder um $\frac{1}{3}$ des Ganzen) zusammenziehen, so daſs aus 300 Theilen 200 Volum Cyanwasserstoffsäure werden. Unter dieser Voraussetzung müſste das specifische Gewicht der Cyanwasserstoffsäure 0,936 betragen; Gay-Lussac fand es 0,9476, welches zwar von dem berechneten Resultate etwas abweicht, wohl aber von den Schwierigkeiten herrühren kann, die sich der Wägung eines unbeständigen Gases entgegenstellen.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt und ihr metallisches Radikal mit Cyan verbunden. Wenn aber das Radikal Gelegenheit findet, sich auf Kosten der Luft oder durch Einwirkung auch der schwächsten Säuren auf Kosten des Wassers zu oxydiren, so werden die Auflösungen dieser Verbindungen auf mehrerlei Weise zersetzt, wenn sie der freien Luft ausgesetzt werden. Sie reagiren und schmecken alkalisch und folglich auch nach Cyanwasserstoffsäure, indem selbst das Reactionsmittel und das Organ des Geschmacks die Oxydation des alkalischen Radikals und die Bildung der Cyanwasserstoffsäure herbeiführen. In fester Form erhalten sie

sich besser. Wenn die Cyanwasserstoffsäure sich mit Eisen vereinigt und die sogenannte Eisenblausäure darstellt, so werden die Verbindungen beständiger und die alkalische Reaction ganz vernichtet.

In einer höheren Temperatur wird das cyanwasserstoffsaure Gas vom kaustischen Baryt und kaustischen Kali zerlegt, und zwar auf die Weise, daſs, wenn man das Gas über diese Körper bei dunkler Rothglühhitze leitet, der Kohlenstoff und Stickstoff (Cyan) verschluckt, das Wasserstoffgas aber ausgeschieden wird. Die leichter zerlegbaren Oxyde hingegen werden bei der Glühhitze vom cyanwasserstoffsauren Gase reducirt, und die Metalle mit Kohlenstoff verbunden, wobei Wasser, kohlensaures Gas und Stickstoffgas, oder mitunter auch Stickstoffoxydgas entwickelt wird.

2. Schwefelcyan-Wasserstoffsäure. Schwefelblausäure.

Man gewinnt diese Säure auf folgende Weise. Gleiche Theile krystallisirtes, sogenanntes eisenhaltiges blausaures Kali oder, richtiger, Cyaneisenkalium und Schwefelblumen werden in einem Glaskolben bei gelinder Hitze über der Flamme einer Spirituslampe in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen und die nachher filtrirte Lösung mit ein wenig Aetzkali versetzt, so lange sich noch etwas Eisenoxydul niederschlägt, dann aber wieder filtrirt. Die farblose Flüssigkeit wird zur trocknen Masse abgedampft, dann in so wenig Wasser, als möglich, wieder aufgelöst, mit einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure in einer Glasretorte gemischt und destillirt. Dabei erhält man in der Vorlage eine farblose Säure von einem stark sauren Geschmacke und stechend saurem Geruche, deren specifisches Gewicht bis zu 1,022 gehen kann. Sie kocht bei $+103°$ und krystallisirt bei $-10°$. Wenn man statt der Phosphorsäure beim Destilliren Schwefelsäure anwendet, so erhält man das Destillat mit schweflichter Säure verunreiniget.

Man kann diese Säure in verdünntem Zustande am leichtesten erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Auflösung der Kaliumverbindung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, den Niederschlag gut aussüſst, und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit Wasser anrührt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Der Niederschlag wird dann in Schwefelmetall verwandelt und die Schwefelcyan-Wasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst. Man scheidet den Ueberschuſs an Schwefelwasserstoff entweder durch gelindes Abdampfen, oder durch eine Portion des noch vorräthigen Niederschlags ab, welchen man in kleinen Gaben auf einmal zusetzt, bis der hepatische Geruch verschwunden ist.

Diese Säure besitzt keine von den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure mehr; sie giebt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind farblos und die meisten im Alkohol löslich. Die ausgezeichnetste Eigenschaft derselben ist, daſs sie mit den Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe giebt, die in neutralen Auflösungen so stark ist, daſs selbst kleine Quantitäten dieser Säure durch diese Farbenveränderung entdeckt werden können. Sie wird sogar in Berührung mit Körpern organischen Ursprungs, z. B. Papier, Kork u. s. w., durch das Eisenoxyd, welches diese enthalten, geröthet.

Wenn man diese Säure sich selbst überläſst, so zersetzt sie sich nach und nach, und bildet eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein unten zu beschreibender gelber Körper niederschlägt. Vom Chlor wird sie zerlegt, und der gelbe Körper nebst Cyanwasserstoffsäure daraus entwickelt. Von der elektrischen Säule wird sie so zersetzt, daſs sich am positiven Pole der gelbe Körper und Cyangas absondert, am negativen Pole hingegen Wasserstoffgas entweicht. Sie ist für Thiere ein Gift, doch in weit geringerem Grade, als die Cyanwasserstoffsäure.

In dieser Säure ist der Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Radikal verbunden, das wir noch nicht in isolirter Form haben darstellen können, welches wir aber,

da es auch in Verbindung mit anderen Körpern erhalten wird, Schwefelcyan nennen. Die Säure enthält davon 98,32 Theile und 1,68 Theile Wasserstoff.

Wenn màn versucht, Schwefelcyanquecksilber, auf die nämliche Art wie das Cyanquecksilber, durch Hitze zu zerlegen, so erhält man das Schwefelcyan nicht, sondern es werden Schwefelquecksilber, Schwefelkohlenstoff und andere Producte gebildet. Hoffentlich wird doch in der Zukunft eine Methode zu seiner Darstellung in isolirter Form entdeckt werden.

Das Schwefelcyan besteht aus gleichen Vol. Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel, oder, dem Gewichte nach, aus 20,63 Theilen Kohlenstoff, 24,28 Theilen Stickstoff und 55,09 Theilen Schwefel. Berechnet man darnach die Bestandtheile der Schwefelcyan-Wasserstoffsäure, so findet man, daſs sie aus gleichen Vol. Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetzt ist, d. h. daſs sie, dem Gewichte nach, aus 1,68 Tkeilen Wasserstoff, 23,85 Theilen Stickstoff, 20,30 Theilen Kohlenstoff und 54,17 Theilen Schwefel besteht.

Diese Säure wurde schon vor längerer Zeit von Rink entdeckt, als derselbe einige von Winterls Angaben über die Blutlaugensalze untersuchte. Er fand, daſs die Verbindung dieser Säure mit Kali aus der gewöhnlichen gebrannten Blutlaugenmasse mittelst Alkohols ausgezogen, und die Säure dann durch Destilliren mit Schwefelsäure ausgeschieden werden könne. Diese Angabe erregte indessen lange keine Aufmerksamkeit, bis sie von Bucholz bestätiget wurde, und bis Porret endlich fand, daſs die Säure aus den Bestandtheilen der Cyanwasserstoffsäure und aus Schwefel zusammengesetzt sei, und man ihre Salze durch Behandlung der Blutlaugensalze mit Schwefel erhalten könne. Die ausführlichsten Versuche hierüber sind von Vogel angestellt.

Schwefelcyan-Wasserstoff mit Schwefelwasserstoff. Ich habe der Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, sich als Säure mit verschiedenen Schwefelmetallen zu einer eigenen Art von Salzen verbinden zu

können, schon oben erwähnt. Ganz dasselbe Vermögen besitzt auch der Schwefelcyan-Wasserstoff. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt worden. Wenn ein solches Salz durch eine Säure zersetzt wird, so entsteht, durch die Oxydation des Schwefelmetalles auf Kosten des Wassers, Schwefelwasserstoff, welcher unter günstigen Umständen sich eine Zeit lang in Verbindung mit dem Schwefelcyan-Wasserstoff erhält, und eine, aus zwei Wasserstoffsäuren, nämlich aus Schwefelcyan-Wasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zusammengesetzte Doppelsäure bildet, welche in diesem Falle analog ist mit den Doppelsäuren, welche von zwei Sauerstoffsäuren, z. B. von Jodsäure und Schwefelsäure, gebildet werden. Obgleich es wahrscheinlich ist, dafs diese Verbindungen auf einem mehr directen Wege, z. B. durch Schwefelcyan-Wasserstoffsäure mit Schwefelkalium, zusammengesetzt werden können, so ist diefs doch noch nicht versucht, und ich werde deshalb die von Zeise angegebene umständlichere Darstellungs-Methode anführen. Wasserfreier Alkohol wird mit so viel Ammoniakgas gesättigt, als er bei +10° aufnehmen kann, worauf er mit 0,4 seines ersten Volums wasserfreiem Alkohol und 0,16 desselben Volums Schwefelkohlenstoff in einer Flasche vermischt wird, welche man damit völlig anfüllen mufs, und welche, wohlverschlossen, in einer Temperatur von +15° erhalten wird. Nach Verlauf von 1½ Stunde hat sich ein krystallinisches Salz gefällt; dieses ist die zuvor (S. 645.) beschriebene Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium. Die klare Flüssigkeit wird dann vom Salze so schnell als möglich durch Leinen abgeseiht und in eine andere Flasche gegossen, welche, luftdicht verschlossen, 10 Stunden lang in eine Temperatur von +15° gesetzt, hierauf bis zu +8° abgekühlt, und endlich in mit Eis gemengtes Wasser gestellt wird. Hierdurch erhält man nun ein anderes Salz angeschossen, welches eine Verbindung von Schwefelammonium mit Schwefelcyan-Wasserstoffsäure ist. Dieses Salz wird herausgenommen, mit wenigem eiskalten Alkohol gewaschen und zwischen Fliefspapier ge-

prefst. Ein Theil dieses Salzes wird in 3 Theilen Wasser aufgelöst und sogleich mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt wurden, vermischt; nachdem noch die Flüssigkeit wohl unter einander gemengt ist, wird sie mit vielem Wasser auf einmal verdünnt, wobei sich, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ein ölartiger Körper zu Boden setzt. Dieses ist die Doppelsäure. In reinem Zustande ist sie farblos; ihre Eigenschaften sind aber nicht näher untersucht, weil sie sehr schnell vom Wasser zersetzt wird. Zeise hat aufserdem bemerkt, dafs wenn das trockene Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen werde, sich eine talgartige Materie abscheide, welche von der Flüssigkeit schnell zersetzt wird, und die ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte. Wenn diese Doppelsäure mit einer oxydirten Basis in Berührung kommt, so wird diese vom Schwefelwasserstoff in ein Schwefelmetall verwandelt, welches sich mit der Schwefelcyan-Wasserstoffsäure zu einem Salze verbindet. Die Schwefelcyan-Wasserstoffsäure hat demnach die Eigenschaft, sich sowohl mit Metalloxyden, als mit Schwefelmetallen zu Salzen zu verbinden; aber im ersteren Falle wird der Wasserstoff oxydirt und Schwefelcyanmetalle gebildet, und in letzterem Falle dagegen bleibt er; wird aber dann das gebildete Salz erhitzt, so entweicht er mit dem Schwefel des Schwefelmetalles und das Schwefelcyanmetall bleibt übrig.

Diese Doppelsäure besteht aus 22,34 Th. Schwefelwasserstoff und 77,66 Th. Schwefelcyan-Wasserstoff, welches dem Volum nach wahrscheinlich 1 Volum des ersteren und 2 Volum des letzteren beträgt, indem der letztere doppelt so viel Schwefel wie der erstere enthält. Die Verbindungen der Doppelsäure sind von keiner langen Dauer auf nassem Wege, denn sie haben das Bestreben durch die Zersetzung des Wassers Sauerstoff-Verbindungen hervorzubringen, deren Existenz auf weit stärkere Verwandtschaften gegründet ist.

3. Cyanschwefel-Wasserstoffsäure.

Wenn die Schwefelcyan-Wasserstoffsäure in Berührung mit der Luft gekocht, destillirt oder dem Lichte ausgesetzt wird, so setzt sich ein gelbliches Pulver, gefälltem Schwefel ähnlich, daraus ab. Dieses Pulver bildet sich auch nicht selten, wenn Cyanmetalle mit Schwefel in der Hitze behandelt werden, wo es sich dann unter den Destillationsproducten einmengt. Schon Vogel hatte bemerkt, daſs es nicht bloſs Schwefel, sondern auch Kohle enthält. Wir verdanken aber Wöhler eine nähere Kenntniſs davon. Wenn man Schwefelcyanquecksilber im Minimum in Schwefelwasserstoffgas oder in chlorwasserstoffsaurem Gas gelinde erhitzt, so wird es zerlegt, man erhält entweder Schwefelquecksilber oder Chlorquecksilber, und in den kälteren Theilen des Gefäſses setzen sich Tropfen einer Flüssigkeit ab. Diese Tropfen sind im ersten Augenblicke farblos und scheinen wasserfreie Schwefelcyan-Wasserstoffsäure zu sein. Nach wenigen Augenblicken werden sie aber gelblich, indem sie zu durchsichtigen, sternförmig zusammengehäuften kleinen Krystallen erstarren. Diese Krystalle zersetzen sich nach und nach von selbst, es entbindet sich cyanwasserstoffsaures Gas, und eine pomeranzengelbe, undurchsichtige Masse bleibt zurück, welche in Wasser unauflöslich ist und ein nicht krystallinisches Pulver darstellt. Es ist ganz die nämliche Substanz, die sich während des Kochens der Schwefelcyan-Wasserstoffsäure niederschlägt. In gröſserer Menge erhält man es durch Kochen von verdünnter Salpetersäure mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium. Wenn dieses Pulver erhitzt wird, so giebt es erst Schwefel, wird schwarz, und verglimmt wie Kohle. Wöhler sieht es als eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure mit vielleicht doppelt so viel Schwefel, wie in der Schwefelcyan-Wasserstoffsäure, an, weil es sich durch Ausscheidung eines Theils der Cyanwasserstoffsäure bildet. Daſs der gelbe Körper Wasserstoff enthält und eine wirkliche Wasserstoffsäure ist, scheint daraus zu erhellen, daſs wenn

man ihn in Berührung mit Kalium erhitzt, er sich unter Feuererscheinung mit dem Kalium verbindet, Wasserstoffgas entbindet und ein Gemenge von Schwefelkalium mit Schwefelcyankalium hervorbringt.

Man kennt das Radikal dieser Wasserstoffsäure noch nicht im isolirten Zustande; wir werden es indessen aber Cyanschwefel, und die Verbindung mit Wasserstoff Cyanschwefelwasserstoff nennen. Der Cyanschwefelwasserstoff ist, als Säure betrachtet, sehr schwach; wenn man ihn mit Basen vereiniget, bringt er Cyanschwefelmetalle hervor, welche wenig untersucht sind. Wenn sie erhitzt werden, entweicht die Hälfte des Schwefels, und es entstehen Schwefelcyanmetalle.

Schwefelwasserstoff-Cyan. Dieser Körper bildet sich, wenn Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, bei Anwesenheit von Alkohol oder Wasser, mit einander in Berührung kommen. Er ist zuerst von Wöhler beschrieben worden und wird nach dessen Vorschrift am besten auf folgende Weise erhalten: Man sammelt in einer mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Retorte zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auf, schüttelt das Gasgemenge mit dem Wasser wohl um, welches sich davon gelb färbt und allmählich dicke orangengelbe Flocken absetzt, welche sich bei näherer Betrachtung als aus feinen Nadeln bestehend zeigen. Sie werden abgeschieden, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig kochendem Alkohol aufgelöst, aus welchem sie beim Erkalten in kleinen, glänzenden, undurchsichtigen Krystallen von schöner orangenrother Farbe anschiefsen. Diese Krystalle sind Schwefelwasserstoff-Cyan. Es ist wenig in kaltem Wasser auflöslich, welches sich davon gelb färbt. In kochendem Wasser ist es auflöslicher, scheidet sich aber beim Erkalten unter Trübung der Flüssigkeit wieder ab. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, aber bedeutend mehr in kochendem. Beim Erhitzen sublimirt sich diese Verbindung zum Theil unverändert, gröfstentheils aber wird sie zersetzt und liefert Schwefelammonium und Kohle. Wird sie mit Feilspähnen von Kupfer oder einem andern,

leicht mit Schwefel sich verbindenden Metalle erhitzt, so erhält man ein mit Kohle gemengtes Schwefelmetall und es wird Ammoniakgas, ohne die geringste Spur von Kohlensäure, entwickelt, welches letztere beweist, daſs kein Sauerstoff in die Zusammensetzung dieses Körpers eingeht. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Er verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit kaustischen Alkalien und kann daraus durch Säuren wieder unverändert gefällt werden. Der Wasserstoff scheint dabei das Alkali zu reduciren, dessen Radikal dann ein Salz mit einem Salzbilder hervorbringt, welcher aus Cyan und Schwefel, in einem anderen Verhältnisse, als in den beiden oben angeführten Verbindungen, besteht. Diese Salze werden durch Erhitzen zersetzt und in ein Gemenge von Schwefelmetall und Schwefelcyanmetall verwandelt. Versucht man Schwefelwasserstoff-Cyan in kohlensauren Alkalien aufzulösen, welches nur mit Hülfe der Wärme vor sich geht, so zersetzt es sich auf die eben genannte Art. Seine Auflösung fällt die Bleisalze mit schön gelber Farbe und der Niederschlag, so wie auch der mit Kupfersalzen, läſst sich bei sehr gelinder Wärme ohne Zersetzung trocknen.

Die relativen Verhältnisse der Bestandtheile dieses Körpers sind noch nicht bekannt. Wöhler giebt an, daſs er ungefähr 53 Procent Schwefel enthalte, und daſs Stickstoff und Kohlenstoff darin in demselben Verhältnisse, wie im Cyan, enthalten seien. Dieſs stimmt dann mit dem Fall überein, daſs 1 Volum Cyangas 2 Volum Schwefelwasserstoffgas condensirt hat, und daſs die Verbindung aus 43,43 Th. Cyan und 56,57 Th. Schwefelwasserstoff besteht. Aber dieses Verhältniſs, welches Schwefelcyanwasserstoff mit doppelt so viel Wasserstoff als in der Schwecyan-Wasserstoffsäure wäre, stimmt nicht mit der Beobachtung von Wöhler überein, daſs die Verbindung mit Kali Schwefelcyankalium und Schwefelkalium giebt, welches mehr Schwefel, als im Schwefelcyan, voraussetzt.

Aus dem Wasser, in welchem sich die eben genannte

Materie in orangegelben Flocken abgesetzt hat, erhält man durch Abdampfen noch eine andere gelbe, krystallisirte Materie, welche zuerst von Gay-Lussac beschrieben wurde, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber noch unbekannt sind. Er erhielt dieselbe, als er 1 Volum Cyangas mit 1,5 Volum Schwefelwasserstoffgas mit einander vermischte. Die Gase wirken nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit auf einander und es bilden sich dann allmählich hellgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind, und deren Auflösung die Bleisalze nicht fällt, da hingegen die Auflösung der vorigen orangerothen Verbindung dieselben mit feurig gelber Farbe fällt. Die gleichzeitige Bildung dieser beiden Körper auf die oben angegebene Art scheint die Erklärung des Umstandes zu geben, dafs Cyangas und Schwefelwasserstoffgas nur bei Gegenwart von Wasser aufeinander wirken.

Anmerkung. Ich bin weit entfernt die verwirrende Aehnlichkeit der von mir, für die Verbindungen des Cyans mit Schwefel, gebrauchten Namen zu billigen, und hätte gerne bessere Benennungen zu finden gewünscht. In Ermangelung derselben mufste ich jene annehmen, und bitte, dafs der Leser auf die Verschiedenheit in ihren Ableitungen und auf die Zusammenstellung der Worte aufmerksam werden möge. Wir müssen demnach schreiben Cyanschwefel-Wasserstoff, nicht Cyan-Schwefelwasserstoff, Schwefelcyan-Wasserstoff, nicht Schwefel-Cyanwasserstoff u. s. w., denn die letzteren Alternative zeigen ganz andere nähere Bestandtheile an, und können Verbindungen in anderen Verhältnissen zwischen den Grundstoffen bezeichnen.

M e t a l l e.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und die Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, sogenannten metallischen Glanz annehmen. Wir haben sie noch nicht in einfachere Bestandtheile zerlegen können. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die sich aber deutlich derselben Klasse anreihen.

Die äuſseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angesehen hat, sind: *a)* Undurchsichtigkeit, sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke läſst nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht völlig absolut, denn ein $\frac{1}{200000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint beim Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, welches nicht geschehen würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. *b)* Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner, als von anderen Körpern, zurückgeworfen wird. Sie besitzen jedoch diesen Glanz in verschiedenem Grade, und von den gewöhnlichen Metallen hat Platin den gröſsten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. *c)* Schmelzbarkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, daſs wenn Quecksilber bei —38° flüssig wird, Platin den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen kön-

nen, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platin werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweifst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie von flüssiger Form zur festen langsam und ungestört übergegehen, eine regelmäſsige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Metalle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen darstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Man wird oft diese krystallinische Textur gewahr, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls, mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äuſserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblöſst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platin, können nur im Focus groſser Brennspiegel verflüchtigt werden. *d)* Schwere und Dichtigkeit. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre vorzüglichst charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor dem Zerlegen der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht kann also deswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal sein, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19 bis 20 mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platin. *e)* Die Eigenschaft, den Wärmestoff und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten, ist einer der ausgezeichnetsten Charaktere der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter des Wärmestoffs; andere, z. B. der Schwefel, leiten

weder die Elektricität, noch den Wärmestoff. In ihrer Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, daſs man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so auſserordentlich, daſs z. B. ein Wassercylinder, der 1 Zoll Länge hat, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen, welcher 400 Millionen Zoll lang ist. Sogar die Kohle macht, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend Mal gröſseren Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen, mit einer sehr groſsen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, daſs die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Vermögen, den Wärmestoff zu leiten, verhält. Wir haben gesehen, daſs die Elektricität bei ihrer Entladung Licht und Wärme nur dann hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich groſse Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint es zu folgen, daſs das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, daſs die Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, daſs das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, mit der Temperatur sich verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Metalldrath in der Luft, durch die Entladung einer starken elektrischen Säule, rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Läſst man den Drath dann durch Oel, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänz-

lich. Hierdurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Man bringt in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platindrath, dafs die Elektricität, welche durch ihn hindurchgehet, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und bringt nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe zum Weifsglühen, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths, bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle andere Theile des Drathes viel heifser, und kommen vom Rothglühen zum Weifsglühen. Davy nahm, um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, Dräthe von den nämlichen Dimensionen, und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, dafs keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, dafs Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten; wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen läfst. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, dafs dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und dafs es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. So z. B. wenn ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen, eben so dicken Drathe entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6mal schwererer Drath von derselben Länge, oder was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6mal so grofse Anzahl entladen. Davy versuchte auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um

das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von einerlei Dicke nahm, und die Länge von jedem maſs, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platin	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken.

Becquerel hat durch später angestellte Versuche, bei welchen er sich zur Messung des Leitungsvermögens verschiedener Körper einer in einen elektromagnetischen Multiplicator eingeschlossenen Magnetnadel bediente, gefunden, daſs wenn Dräthe desselben Metalles dasselbe Leitungsvermögen haben sollen, das Verhältniſs der Länge zum Durchschnitt bei ihnen gleich sein muſs, welches im Ganzen genau Davy's Resultat ist. Was dagegen das ungleiche Leitungsvermögen bei gleich groſsen Dräthen von verschiedenen Metallen betrifft, so fand er Resultate, welche von denen Davy's abweichen, nämlich:

Kupfer	100
Gold	93,60
Silber	73,60
Zink	28,50
Platin	16,40
Eisen	15,80
Zinn	15,50
Blei	8,30
Quecksilber	3,45
Kalium	1,33.

Das Vermögen der Metalle, den Wärmestoff zu leiten, ist unter ihnen eben so verschieden. Silber leitet

die Wärme am besten, danach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, die aber durch das nämliche Loch gezogen sind, damit sie vollkommen gleichen Durchmesser bekommen, tränkt sie in geschmolzenem Wachs ein, und nachdem sie kalt geworden sind, hält man das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas vom Wachse schmelzen zu wollen scheint, und mifst nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von der äufsersten Kante der Flamme gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, je gröfser ist die Leitungsfähigkeit der Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch zuverlässiger, wenn die Metalldräthe rings um eine solide kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oellampe erhitzt wird. Man mifst dann, wie weit vom Rand der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich grofse Prismen verfertigen liefs, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Quecksilber füllte, um darin Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer argandschen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, dafs das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen den nämlichen Wärmegrad behielt, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war;

war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit dem nämlichen Firniſs gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung: Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12:5. Eisen und Zink haben ungefähr die nämliche Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens, oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers. *f)* Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kommen nicht allen Metallen zu. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können zu einem gewissen Grade ausgehämmert werden; setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es auf's Neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, daſs die kleinsten Theile, welche im Begriff waren, durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen auf's Neue an einander heften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine gröſsere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht des Metalls wird vermehrt. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, daſs er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in ganze, welche geschmiedet werden konnten, und in halbe, welche unter dem Hammer zerspringen. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde ausgetauscht. Die geschmeidigen Metalle zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist deswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreiſsen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei. *g)* Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem

gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, so wie ihre Zähigkeit, macht es möglich, sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch deswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallmischungen, die an Härte keinem audern Körper nachstehen, z B. Kohleneisen (Stahl, weifses Gufseisen) und Phosphorkupfer. — Die jetzt erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äufseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, dafs sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren, nicht metallischen Körpern (Metalloïden), 3) mit einander, und 4) endlich, dafs sie sich mit oxydirten Körpern nicht ganz vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu seyn. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern, geschieht es, dafs jene, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche erhalten, und in kleineren Quantitäten rundliche Körner bilden. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und Eintheilung anführen.

Nachdem wir die Radikale der Erden und Alkalien kennen gelernt haben, glaubte man anfangs diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer sind, als alle vorher bekannte Körper. Ich mufs jedoch erinnern, dafs, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich ist. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt, und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir werden sehen, dafs zwischen Erden und Alkalien

keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, weswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Eben so wird man in der folgenden Reihe finden, daſs die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon bekannte findet einen so allmählichen Uebergang von der einen Klasse in die andere, daſs er gewiſs keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich sogenannten Metalloxyde und Metallsäuren. Die ersteren zeichnen sich durch ihre gröſsere Leichtigkeit aus. Die meisten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und sie sind so brennbar, daſs sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinische Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnium, Alumium, Beryllium, Yttrium, Zirconium. Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen: 1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine gröſsere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: Selen, Arsenik, Chrom, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Osmium und Gold. 2) Elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4mal

schwerer, wie das Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde dieser Metalle lassen sich durch Kohlenpulver, bei einer hinreichend hohen Temperatur, metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon in der ersten Abtheilung angeführt, daſs brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, und den verschiedenen Säure-Stufen bestimmt. Die Metalle weichen sehr in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfangen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit höchst wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Rhodium und Iridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt. Chrom, Tantal, Titan und Zirconium, von denen keines durch Königswasser oxydirt wird, werden auf nassem Wege von Fluorwasserstoffsäure, entweder für sich, oder mit Salpetersäure versetzt, aufgelöst. Auf trockenem Wege werden sie beim Schmelzen mit Salpeter oder kaustischem Alkali oxydirt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall

bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie bei der Bearbeitung im Feuer keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, daſs sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teylerschen Elektrisirmaschine solche Versuche gemacht. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platin, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerstoben und verflüchtigt. Den feinen Staub, worin das Metall nachher aus der Luft abgesetzt wurde, hat man als ein Oxyd angesehen. Obschon es nicht zu leugnen ist, daſs der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so ereignen sich doch ganz die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerstobene Metall mit Wasserstoffgas umgeben ist. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daſs sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, und werden nur dann in der Flüssigkeit aufgelöst, wenn sie mit einer Chlorwasserstoff haltenden Flüssigkeit umgeben werden.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weiſsen oder zuweilen gefärbten Körper verwandelt worden. Es ähnelt in diesem Zustande einer Erde, und wurde deswegen von den Chemikern älterer Zeiten, mit einer Art von Vorgefühl der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Ei-

sens und des Kupfers; oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Chrom und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, so nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Dieses kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle im Gegentheil haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine größere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man macht diese Reduction gewöhnlich in hessischen Tiegeln, indem der eine Tiegel auf den andern umgekehrt gestellt wird, und die Zwischenräume mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zugeklebt werden. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worin man für die Masse, welche man reduciren will, ein Loch hineingebohrt hat, welches Loch man, nach Eintragen des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschliefst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer sehr dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus; dieses wird Gestübeherd genannt. Ein wesentlicher Umstand ist hierbei ein Zusatz von Fluſs, womit das Oxyd und das Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluſs eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Fluſsspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so daſs die neugebildeten klei-

nen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worin der Fluſs durch entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und werden zu einem gröſseren Korn gesammelt, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft bedeckt wird. Ohne einen solchen Fluſs würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausbringen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn ein oder ein Paar Mal gelinde anzustoſsen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen könnten, sich sammeln. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden, und die meisten werden noch weit vor dem Schmelzen reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den ältern Chemikern Regulus genannt, daher kam die Benennung regulinisch, welches metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Kiesel und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Bor verbunden. Um es so rein, wie es nur möglich ist, zu erhalten, muſs man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Th. Sauerstoff nehmen 75,33 Th. Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und daſs die Metalle, welche zum Sauerstoff eine geringe Verwandtschaft haben, viel kohlensaures Gas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht gewöhnlich in einem dazu eingerichteten Ofen, Esse genannt, und die Hitze wird durch einen Blasebalg verstärkt. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geglühte Steinkohlen (Coaks) in einer Esse hervorgebracht, wo die Ableitungsröhre des Blasebalgs sich in

vier kleinere Röhren theilt, wovon eine auf jeder Seite des Ofens eindringt. Sie fordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon, weil die hessischen Tiegel gewöhnlich darin sehr bald schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letzte bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom ersteren. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder sogar pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen geschieht es, dafs ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Gufseisens, vom Eisen reducirt, wobei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird.

Man bedient sich oft des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer porzellanenen Röhre strenge erhitzt wird, während dafs man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hieinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und läfst das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis dafs alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Me-

talle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt; sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Titan, Mangan, Tantal und Chrom.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, dafs ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei man kohlensaures Gas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall in Pulverform zurück bleibt.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metalloxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschufs von Säure beschleunigt in hohem Grade diese Operation. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft haben, als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten von den edlen Metallen werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, dafs das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, dafs das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich

mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblick fängt ein elektrischer Prozeſs zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv, und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf den vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystallgruppen, während daſs jenes auf anderen Punkten aufgelöst wird. Dieses hat in den letztern Zeiten die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, daſs die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne daſs das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon angeführt, daſs die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben wird, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muſs seine Auflösung concentrirt sein, denn sonst verliert sich die Heftigkeit der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselsäure, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in Alkali aufgelöst werden, so übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige

Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, um so gröſsere Intensität muſs die elektrische Entladung haben (d. h. um so gröſser muſs die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule sein), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zur Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schieſst in Krystallen an, die um so regelmäſsiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefäſse, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sich sowohl die Oberfläche, als die dem Lichte zugekehrte Seite inwendig mit einer Haut von Gold, die allmählich an Dicke zunimmt. Ich habe schon in der ersten Abtheilung von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmaſsung angeführt, daſs sie von einer elektrischen Wirkung abhängen kann, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, so verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, um so weniger Wärmestoff wird dann bei ihrer Verbindung ausgeschieden, so daſs wenn ein anderer Körper, zufolge einer gröſseren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärmestoff davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärmestoff auf, deswegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme, wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter

Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungserscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärmestoff verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist jedoch aus der Erfahrung bekannt, daſs weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zersetzen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in reducirtes Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zersetzen sich gleichfalls leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxydationsstufen. Die gröſste Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, daſs die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her *). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahr 1665 in einem Buche, *Micrographia* genannt, folgende Erklärung von der Ver-

*) *Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas* 1630.

brennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff ähnelt demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, daſs sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Man sieht, daſs Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und daſs er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenosse John Mayow, schrieb im Jahr 1674 *) über das vermehrte Gewicht des Bleies und des Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, daſs es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhalte. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, daſs die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hatte **). Um's Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie *Terra secunda, inflammabilis, pingues, sulphurea,* und nahm an, daſs sie sich in allen brennbaren Körpern finde ***). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte

*) *Tractatus quinque medico-phisici. Oxon.* 1669 *et* 1674.

**) *Boyle's Works. Vol. III. pag.* 40.

***) *Bechers Phisica subterranea. Lips.* 1703.

noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds von einem andern Metall, oder von einem brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren, und jenes reduciren. Stahl sah übrigens Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, daſs es Schwere hätte *). Durch diese Hypothese lieſsen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer von den ältern Chemikern Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu vertheidigen **). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden ***). Sie erlitt

*) *Stahls Chymia rationalis,* oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig 1720.

**) *De materiali differentia luminis et ignis. in Disp. Acad. Fasc.* 1. *N. VIII. Holmiae et Lipsiae* 1780.

***) Macquers chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Th. S. 354. und 3. Th. S. 77. u. f.

außerdem viele, sogar ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während daſs sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu der Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwikkelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahr 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watts gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Blacks Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwikkelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt, und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, daſs die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Blacks Entdeckungen zuzueignen, was auch einige Zeit hindurch gelang *). Der Engländer Crawford hatte eine Menge

*) Dr. Joseph Blacks Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robison. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamburg 1804.

sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, dafs die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letztern vermindert werden sollte. Sie mufste dann eine gröfsere oder geringere Menge Wärme losmachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte *). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dafs Stahls Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und dafs die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, dessen Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt **). Bayens Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisiers auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liefs Zinn in einem grofsen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liefs er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestley in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammen-

*) *Adair Crawfords Experiments and Observations on animal heat etc. London* 1788.

**) *Roziers Journal de Physique.* 1774. *p.* 288. 295.

mensetzung der atmosphärischen Luft, und zeigte die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum*. Im Jahr 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, dafs Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so dafs das Gefäfs, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden ist, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllte. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, dafs es sich mit Phlogiston verbunden hätte und in der Form von Licht und Wärme entwichen wäre, und er nahm an, dafs die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas wäre, welches mit mehr Phlogiston Licht gäbe, und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den verbrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewifs der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, dafs die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und dafs der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahr zeigte er, dafs der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, weswegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Danach veränderte er nun die Benennungen: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisiers weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen

*) *Mémoire sur la Combustion en général, par A. L. Lavoisier*, in den *Mém. de l'acad. de sciences de Paris* 1777. *p.* 592. *u. f.*

vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Durch diese veränderten und berichtigten Begriffe fing man an, das Bedürfniſs einer besseren Nomenclatur lebhafter zu empfinden, wozu Bergman schon einen guten Anfang gemacht hatte. Guyton de Morveau ersann deswegen neue passende Namen für die meisten Körper, und suchte, so oft es möglich war, mit dem Namen die Zusammensetzung des Körpers anzugeben. Einige unter Lavoisiers Landsleuten verbreiteten die neue Lehre mit einem bisweilen übermüthigen Ton, welcher ältere verdiente Chemiker nicht selten beleidigte. Sie schienen mit der neuen Nomenclatur die Arbeit aller andern gänzlich verdunkeln zu wollen, und durch die neue Benennung sich jede vorher gemachte Entdeckung anzueignen. Lavoisiers Lehre wurde deswegen, aller seiner Klarheit und seiner überzeugenden Beweise ungeachtet, sehr langsam angenommen, und gewann nur spät den Beifall der älteren und angesehensten Chemiker. Lavoisier selbst trug die Chemie auf eine höchst interessante und deutliche Art vor, aber er beging in seinem *Traité élémentaire* den Fehler, die Verdienste seiner Vorgänger oft zu verschweigen, und schien durch die neuen Erklärungen ihre Entdeckungen zu seinen eigenen machen zu wollen. So z. B. vermiſst man in der Lehre von dem Wärmestoff den Namen des verdienten Blacks, obgleich dieser schon 20 Jahre vorher diesen Gegenstand bearbeitet hatte, und obgleich Lavoisier in seinen Briefen an Black den hohen Werth, den er auf Blacks Verdienst setzte, nicht verschwieg. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um Lavoisier in ein weniger vortheilhaftes Licht zu stellen, sondern um die Ursache zu zeigen, welche mehrere Chemiker, besonders Engländer, bewog, Lavoisier, durch die ungereimtesten Beschuldigungen, alles Verdienst zu rauben, indem sie ihn als einen Plagiator darstellten, welcher für Geld die Entdeckungen seiner ärmeren Landsleute an sich kaufte. Lavoisiers ächtes Verdienst zeigte sich nach seinem Tode auf eine ganz unverkennliche Art. Er starb am 8. Mai 1794, ein Opfer der Revolutionswuth. Während daſs man

in seinen Arbeiten ein unaufhörliches Streben nach neuen Wahrheiten, ein unwiderstehliches Verlangen, mit Bestimmtheit zu wissen, und einen das Ganze umfassenden Blick wahrnahm, verwandelte sich dieses, in den Schriften seiner Nachfolger, in ein sektisches, das Bestreben einer Sekte, alles nach der neuen Ansicht zu erklären, oft ohne Muth oder Vermögen dasjenige näher zu untersuchen, was nicht damit übereinstimmen zu wollen schien. Lavoisiers Theorie, die jetzt den Namen der antiphlogistischen Chemie erhielt, und die in den Händen ihres Urhebers so viel Licht über die chemischen Prozesse verbreitete, wurde von seinen Nachfolgern mit vielen Irrungen, mit unrichtig wahrgenommenen, aber in die Form der Theorie eingezwungenen Beobachtungen, und mit einer Menge scheinbarer Erklärungen von Gegenständen, die wir noch nicht recht verstehen, eingeflochten, und dadurch wurde dem Leser ihrer Schriften eine Art theoretischer Ueberzeugung und Sicherheit beigebracht, die in der Wissenschaft selbst viel Unheil verursachte, und die bei der Anwendung der Chemie auf Künste und Gewerbe einen noch schädlicheren Einfluſs äuſserte. Einer von den Umständen, weswegen die Oxydationstheorie noch immer Gegner fand, war die Ungewiſsheit, wo der Lichtstoff bei der Verbrennung herkam. Einige schlugen dann einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als einen Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbindet und als Feuer entweicht. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, daſs das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter machte, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurückläſst, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich später auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Prozeſs, welcher dabei Statt findet, ist dem der Oxydation sehr ähnlich. Ein mit Schwefel verbundenes Metall nennt man ein Schwefelmetall, oder ein geschwefeltes Metall. Ein Schwefelmetall hat, so wie ein Metalloxyd, die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des Metalles verloren, es unterscheidet sich aber von einem oxydirten Metall durch sein Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle theilen sich nach den äuſseren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei. Die andere im Gegentheil hat den Metallglanz nicht, und ist dabei gewöhnlich mehr oder weniger durchscheinend, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelquecksilber. Es geschieht bisweilen, daſs ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der erstern dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn im Minimum und im Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hingegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich gewöhnlich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und die Mischung zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird sie im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Th. Kupferfeile mit einem Theil gestoſsenen Schwefel vermischt in eine zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst,

und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis daſs der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefeldämpfen) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Product des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, es wird ein Schwefelmetall erzeugt und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringere Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, glühen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblick der Verbindung sehr lebhaft. Wir sehen also, daſs die Erscheinung des Feuers nicht der Oxydation allein zugehört, wie man zu Lavoisiers Zeiten meinte, sondern auch bei den Verbindungen des Schwefels, und wie wir es weiterhin sehen werden, des Phosphors und vieler anderen Körper Statt findet. Das Sauerstoffgas ist also nicht der einzige Körper, welcher die Erscheinung des Feuers bewirken kann, nicht das einzige verbrennende Princip, wie ich bei den elektro-chemischen Ansichten ausführlicher zeigen werde.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direct verbinden, mit einigen aber läſst es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, daſs man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflichte Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit

einem schwefelsauren Salz. Mit einigen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall. Die am schwierigsten sich mit Schwefel verbindenden Metalle kann man mit Leichtigkeit damit verbinden, wenn man ihre Oxyde mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat, welche ohne alles Kochen schmilzt. Man bedeckt dann den Tiegel mit seinem Deckel, und erhitzt ihn allmählich ½ Stunde lang, bis zum vollen Rothglühen, worauf man die Masse erkalten läſst und mit Wasser auszieht, welches das Schwefelmetall meist in Gestalt eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurückläſst. Der Verlauf dieser Operation ist, daſs sich das Radikal des Alkali's in ein leicht schmelzbares Schwefelmetall verwandelt, das mit Schwefel übersättigt ist, welchen Schwefel es aber in strenger Glühhitze nicht fahren läſst. Wird das Oxyd in diesem Schwefelmetall erhitzt, so wird ein Theil des letzteren auf Kosten des Oxydes zu schwefelsaurem Alkali oxydirt, während sich das Metall des Oxyds mit einem Theile des Ueberschusses an Schwefel in dem alkalischen Schwefelmetalle verbindet. Auf diese Weise gelingt es Chrom, Cerium, Uran u. a. mit Schwefel zu verbinden, welche sich nicht mit demselben vereinigen lassen, wenn ihre Oxyde mit Schwefel allein erhitzt werden. Die meisten elektronegativen Schwefelmetalle werden von dem alkalischen Schwefelmetalle, und mit diesem auch in Wasser aufgelöst, weshalb sich diese Methode nicht zur Hervorbringung derselben in isolirtem Zustande eignet. — Noch eine andere Art, Metalloxyde zu Schwefelmetallen zu reduciren, ist, daſs man jene in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff erhitzt. (Siehe weiter unten die Darstellung von Schwefeltantal.) Auch kann man mit Kohle ein schwefelsaures Metallsalz reduciren; aber dieſs gelingt nicht mit den Salzen der schwächeren Basen.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder

mit Hydrothionalkali fällt, und es ist leicht, auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich den nämlichan Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen, als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich dieſs bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefäſsen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektro-positiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis daſs es damit so weit gesättigt ist, daſs der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne daſs weder Schwefel noch Wasserstoff in Ueberschuſs dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen, und umgekehrt. Zuweilen läſst sich ein Schwefelmetall

mit dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltener Fall.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein oxydirtes reducirt werden, wenn es mit einem andern Metall, welches eine größsere Verwandtschaft zum Schwefel hat, vermischt und nachher erhitzt wird. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil dieses weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das Schwefelmetall wird gepulvert und nachher in der Luft gelinde geglüht, wobei es oft umgerührt wird. Man muſs sich wohl hüten, daſs es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, wird das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert. Die gröſste Menge des Schwefels entweicht dann als schweflichtsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, daſs das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte; wir werden aber weiter unten sehen, daſs gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerdings mehrere derselben entdeckt und gezeigt, daſs diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen läſst. Es werden Wasser und schweflichte Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Ver-

bindungen Oxysulphureta, Oxysulfuren. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor, und werden dann Phosphormetalle genannt, es hält aber schwerer, diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a)* Man läſst in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. *b)* Glasige Phosphorsäure, oder sogar saure phosphorsaure Kalkerde, wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver vermischt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. *c)* Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels ein geschmolzenes Klümpchen von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher, wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel Statt finden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen, sind aber so zusammengesetzt, daſs, wenn sie oxy-

dirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz daraus entsteht. Daher kommt es, daſs wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Product dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohlenstoff.

Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen mit Kohle von derselben auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern macht, daſs sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen vernichtet er dieselbe sogar. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Guſseisen, Stahl und Graphit genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, daſs der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionelle Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, daſs solche Verbindungen wirklich statt finden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyans (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefäſsen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Auſserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Wir kennen bis jetzt nur die Verbindungen von vier Metallen mit dem Wasserstoff. Diese sind Kalium, Selen, Arsenik und Tellur. Die beiden letzteren kann man theils in Gasform, theils in fester Form erhalten. Das Wasserstoffkalium erscheint nur in fester Form. Der Selenwasserstoff, so wie der Tellurwasserstoff, sind dem Schwefelwasserstoff vollkommen ähnlich und gehören zu den Wasserstoffsäuren, was mit dem Arsenikwasserstoff nicht der Fall ist. Man hat ebenfalls angegeben, daſs bei der Reduction der Metalle aus sehr verdünnten Auflösungen, vermittelst der elektrischen Säule, Wasserstoffmetalle auf dem negativen Leiter erhalten werden sollten, was sich aber nicht bewährt hat.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmtn Verhältnissen und bloſse Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen statt zu finden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrem Hervorbringen das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine groſse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen darstellen, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. (Doch leidet diese letztere Regel manche Ausnahme.) Daher geben Selen, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und sogar mit Schwefelmetallen vermischt antreffen. Diese Verbindungen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc.

genannt, auf die Art, dafs das elektronegative Metall immer vorangesetzt wird. Die meisten von diesen Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, dafs die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das andere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Plättchen, mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine aufserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink, in dem Verhältnifs worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, dafs ein Theil der Mischung herumgeworfen wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen wir uns entweder der Krystallisationskraft der Verbindung, oder in einigen Fällen der gröfseren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann in Ueberschufs zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem blofsen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermengt, und erstarren nachher zusammen. Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des

schwerer schmelzbaren Metalles, abfliefsen lassen; diese Operation wird zuweilen im Grofsen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt. Wenn man solche Metalle zusammenschmelzt, welche bestimmte chemische Verbindungen bilden können, so entstehet immer eine solche Verbindung, und wenn das eine Metall im Ueberschufs zugesetzt war, so befindet sich die Verbindung mit diesem Ueberschufs vermischt oder zusammengeschmolzen. Daher kommt es, dafs bei dem Zusammenschmelzen mehrerer Metalle das eigenthümliche Gewicht der Mischung dem der einzelnen Metalle nicht mehr entspricht, weil die chemische Verbindung, die dabei entsteht, gewöhnlich dichter wird. Daher ist es nicht möglich, aus dem eigenthümlichen Gewicht einer Metallmischung die relative Menge seiner Bestandtheile zu berechnen. Es ist dabei noch zu bemerken, dafs die Metalle mehrere Verbindungsstufen bilden können, wovon jede ihre eigene Abweichung in der specifischen Schwere hervorbringen kann. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine grofse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, dafs folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, dafs bei folgenden Mischungen das Volumen durchs Zusammenschmelzen vergröfsert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platin mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert. Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Me-

talle, woraus sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muſs dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds sich mit dem andern zu verbinden entstehet. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei zündet sich an und fährt nachher fort von selbst zu brennen, ungefähr wie ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber, giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metallegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Salze.

Die älteren Chemiker verstanden unter diesem Namen einen jeden in Wasser löslichen Körper, und man machte zuletzt die Bestimmung, daſs ein jeder Körper, welcher in weniger als 500mal seines Gewichts Wasser gelöst würde, ein Salz sei. Auf diese Weise brachte man zu dieser Klasse Körper von den verschiedenartigsten Eigenschaften, Säuren, Alkalien, vegetabilische und animalische Substanzen.

Später schränkte man den Begriff von Salz auf die Verbindungen ein, welche aus elektronegativen Oxyden, d. i. Säuren, mit elektropositiven Oxyden oder sogenannten Salzbasen entstehen. Die gröſsere oder geringere Analogie derselben mit Kochsalz gab die Veranlassung, aus diesem einzelnen Namen die Benennung für die ganze Klasse gleichartiger Körper abzuleiten. Man betrachtete da das Kochsalz als aus einer Sauerstoffsäure mit einem unbekannten Radikale, der Salzsäure, und einem Metalloxyde, dem Alkali Natron, zusammengesetzt. Aber spätere Untersuchungen zeigten, daſs diese Ansicht unrichtig sei, und daſs dieses Salz keinen Sauerstoff enthalte. Mehrere Chemiker betrachteten es dann nicht mehr als ein Salz, und nahmen es aus dieser Klasse weg. Dieſs ist aber eine offenbare Inconsequenz, und um sie nicht zu begehen, brauchen wir nur die Bedeutung des Wortes Salz weiter als über die Verbindungen der oxydirten Körper auszudehnen.

Gegenwärtig begreife ich unter dem Namen Salz folgende Verbindungen:

1) Die der elektropositiven Metalloxyde (Salzbasen) mit elektronegativen Oxyden sowohl der Metalle als der Metalloïde, d. i. mit Säuren. Diese Art von Salzen werden Sauerstoffsalze genannt.

2) Verbindungen eines Salzbilders mit einem Metalle, welche einfache Haloïdsalze genannt werden, und Verbindungen einfacher Haloïdsalze mit einander oder mit Verbindungen der Metalloïde mit Salzbildern, welche den Namen doppelte Haloïdsalze erhalten.

3) Verbindungen elektropositiver Schwefelmetalle mit elektronegativen Schwefelmetallen, welche Schwefelsalze genannt werden, und in welchen der Schwefel dieselbe Rolle wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen spielt. Sie können nach dem elektropositivsten Metalle, welches sie enthalten, benannt werden, z. B. Kalium-Schwefelsalz, Kupfer-Schwefelsalz u. s. w.

Wir werden nun die allgemeinen Verhältnisse einer jeden dieser Art Salze durchgehen.

1) Sauerstoffsalze. Diese Klasse ist die zahlreichste und am besten gekannte. Man theilt diese Salze ein in alkalische, Erd- und in eigentliche Metall-Salze. Das Alkali, die Erde oder das Metalloxyd, die ein Salz bilden helfen, nennt man die Basis des Salzes, und nach ihr wird letzteres genannt, dergestallt, daſs man derselben den Namen der Säure als Beiwort vorausschickt. So z. B. nennt man eine Verbindung der Schwefelsäure mit Kali: schwefelsaures Kali; mit Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, und des Kali's mit schweflichter Säure, schweflichtsaures Kali.

Wenn eine Säure nach und nach mit kleinen Gaben einer Basis, z. B. eines Alkali's gemischt wird, so tritt endlich ein Augenblick ein, wo die Säure ihren sauren Geschmack und die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, das Alkali aber seinen Laugengeschmack und seine Wirkung auf gelbe, rothe oder blaue Pflanzenfarben, verloren hat. Man erkennt nun weder die Säure, noch das Alkali mehr, und die neue Verbindung hat einen eigenen, unbehaglichen Geschmack angenommen, der oft das ist, was wir salzig nennen, aber nach Beschaffenheit der Bestandtheile veränderlich, und bald bitter, bald stechend, zusammenziehend, süſs, metallisch u. s. w. ist. Man nennt dann die Bestandtheile des Salzes gesättiget oder neutralisirt *).

Um bei einer solchen Sättigung den Sättigungspunkt zu bestimmen, gebraucht man Papierstreifen, die mit verschiedenen reagirenden Pflanzenfarben gefärbt sind. Indessen erhält man auf diese Weise niemals ein absolut neutrales Salz, weil man immer etwas zuviel von einem der Bestandtheile zusetzt. Das völlig neutrale Salz gewinnt

*) Ich muſs hierbei bemerken, daſs sättigen sich viel ausgedehnter anwenden läſst, als neutralisiren. So kann man sagen, daſs Wasser mit einem Salze gesättiget, nicht aber, daſs es damit neutralisirt sei. Das letztere wird daher nur von der gegenseitigen Sättigung der Säuren und Basen gebraucht.

winnt man in den meisten Fällen durch Abdampfen zur Krystallisation, wo dann die genau gesättigte Verbindung anschiefst. Manche Salze haben indessen die Eigenschaft zu krystallisiren nicht, und diese trocknen entweder zu einer weifsen Salzmasse, oder zu einem halb durchsichtigen, gummiartigen Firnisse ein. Andere hingegen sind im Wasser gänzlich unauflöslich.

Gewisse Salze haben die Eigenschaft, mit einem bestimmten Ueberschusse von Säure zu krystallisiren. Diese schmecken sauer, reagiren wie Säuren, und werden daher saure Salze genannt. In denselben sind die Basen gemeiniglich entweder mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2, 3, 4mal so viel Säure, als im neutralen Salze, vereiniget, und so viel man bis jetzt gefunden hat, giebt es zwischen diesen keine Zwischenstufen. Wollaston hat einen sehr einfachen Versuch angegeben, wodurch sich diese Multipla in der Zusammensetzung der sauren Salze beweisen lassen. Man wägt z. B. zwei gleiche Theile saures oxalsaures Kali ab, verbrennt den einen Theil zu Asche und sättiget dann den anderen damit, welcher dadurch völlig neutralisirt wird. — Von dieser Art der Salze sind z. B. das saure schwefelsaure Kali, das saure weinsaure Kali *(Cremor tartari)* u. m. a.

Andere Salze haben das Eigenthümliche, dafs sie mit einem Ueberschufs an Basis krystallisiren oder niedergeschlagen werden. Diese nennt man basische, oder mit Basis übersättigte Salze, z. B. das basische essigsaure Bleioxyd (Bleiessig). In den basischen Salzen ist die Säure mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 6 bis 12mal so viel Basis gesättiget, als sie im neutralen Salze von derselben Basis aufnimmt. Aus der Sättigungscapacität der Säure, verglichen mit ihrem Sauerstoffgehalte, lassen sich die Verhältnisse berechnen, in welchen sie mit Basis übersättiget werden kann, oder nicht. Z. B. die Schwefelsäure und überhaupt alle diejenigen Säuren, welche in ihren neutralen Verbindungen 3mal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten, nehmen nicht gern 2, und vielleicht nie 4mal so viel Basis auf, als sich im neutralen Salze befindet.

sondern nehmen $1\frac{1}{2}$, 3, 6 und 12mal so viel davon auf. Dagegen können solche Säuren, welche doppelt oder 4mal so viel Sauerstoff als die neutralisirende Basis enthalten, in den basischen Salzen nicht das $1\frac{1}{2}$ oder 3fache von der im neutralen Salze befindlichen Basis aufnehmen, sondern verbinden sich stets mit der 2, 4 oder 8fachen Menge dieser Basis. Die Ursache davon liegt darin, dafs, mit Ausnahme höchst weniger Fälle, zwei oxydirte Körper sich immer so mit einander verbinden, dafs der Sauerstoffgehalt des einen ein Multiplum nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoffgehalte des anderen Oxyds ist. Diefs kann aber nicht eintreffen, wenn z. B. die Schwefelsäure in ihren basischen Salzen 2mal so viel Basis als im neutralen aufnimmt.

Zuweilen verbindet sich eine Säure mit zwei Basen, zuweilen auch eine Base mit zwei Säuren. Dergleichen Salze nennt man Doppelsalze. Von dieser Art sind der Alaun, aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde bestehend; das Seignettesalz, aus weinsaurem Kali und weinsaurem Natron zusammengesetzt u. m. a. Die Doppelsalze, welche aus zwei Basen mit einer Säure bestehen, sind die gewöhnlichsten und werden Doppelsalze mit einer Säure genannt; diejenigen, welche eine Basis mit zwei Säuren enthalten, nennt man Doppelsalze mit einer Basis. Wenn solche Doppelsalze einen eigenen bestimmten Namen haben, so bedient man sich desselben gern, um einer langen, oft übel klingenden, aus mehreren Worten zusammengesetzten Benennung auszuweichen; z. B. Alaun für schwefelsaure Kali-Thonerde, Seignettesalz für weinsaures Kali-Natron. Von mehr als dreifach zusammengesetzten Salzen hat man keine richtig untersuchte Beispiele.

Die Menge verschiedener Basen, welche zur Sättigung einer gewissen Säure erforderlich ist, steht immer in einem bestimmten Verhältnisse mit denjenigen Quantitäten derselben Basen, die zur Sättigung einer anderen Säure erfordert wird, so dafs man von den bekannten

Mengen der Bestandtheile in einigen Salzen einen ziemlich sicheren Schluſs auf ihre Mengen in anderen Salzen machen kann, wo man sie vorher nicht kannte. So verhält sich z. B. die Menge Kali, welche 100 Theile Schwefelsäure sättiget, zu der Menge Natron, welche eben so viele Theile dieser Säure sättiget, wie sich das Kali zu dem Natron verhält, welche beide 100 Theile Salpetersäure sättigen. Der Grund davon ist, daſs die Säuren für alle Basen einerlei Sättigungscapacität besitzen, d. h. mit anderen Worten: daſs die Mengen der verschiedenen Basen, welche zur Sättigung einer gegebenen Gewichtsmenge von einer und derselben Säure erforderlich sind, immer dieselbe Menge Sauerstoff enthalten müssen. Wenn nun z. B. die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 19,96, die der Salpetersäure aber 14,76 beträgt, so folgt daraus, daſs diejenige Menge Kali, welche 19,96 Sauerstoff enthält, zu einer Menge Natron, Baryterde oder irgend einer anderen Basis, deren Sauerstoffgehalt 19,96 ist, sich verhalten müsse, wie eine 14,76 Sauerstoff haltende Menge Kali sich verhält zu einer Menge Natron oder irgend einer anderen Basis, welche 14,76 Sauerstoff enthält. Daher kommt es, daſs zwei in Wasser aufgelöste neutrale Salze, wenn man sie mit einander mischt, ihre Neutralität beibehalten, selbst wenn sie einander zerlegen.

Es ist klar, daſs wenn man die Sättigungscapacität einer Säure kennt, sich leicht berechnen läſst, wieviel dieselbe von jedem oxydirten Körper, dessen Sauerstoffgehalt bekannt ist, aufnimmt, um mit demselben eine neutrale Verbindung zu bilden, und das Resultat dieser Berechnung ist immer zuverlässiger, als das Resultat einer unmittelbaren Analyse, weil die Berechnung sich auf solche Analysen gründet, die am leichtesten das sicherste Resultat geben können. Umgekehrt kann man, wenn die Sättigungscapacität einer Säure bekannt ist, aus der Menge Basis, welche zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, den Sauerstoffgehalt in dem Oxyde berechnen. Der genaue Gehalt von Sauerstoff in mehreren Oxyden, welche

nicht unmittelbar analysirt werden konnten, ist auf diese Art bekannt geworden. Das Einzige, was sich bei einem Salze nicht berechnen läſst, ist sein Gehalt an Krystallwasser, der durch Versuche gefunden werden muſs; und obschon der Sauerstoffgehalt dieses Wassers immer ein Multiplum und selten ein Submultiplum vom Sauerstoff der Basis ist, so ist doch dieses Multiplum bei den verschiedenen Salzen, welche eine Basis bilden kann, sehr veränderlich.

Jede Säure kann mit jeder Basis ein Salz geben. Dennoch findet man die eine und die andere Ausnahme davon, indem z. B. die Thonerde sich nicht mit der Kohlenerde verbinden kann. Die Anzahl der einfachen Sauerstoffsalze findet man daher, wenn man die Zahl der Säuren mit der Zahl der Basen multiplicirt; diese Anzahl kann sich aber durch die Doppelsalze unendlich vergröſsern. Man giebt sie über 2000 an. Der kleinste Theil dieser Salze ist untersucht, und manche Salze, welche möglich sind, haben vielleicht niemals existirt. Deswegen sind sehr viele darunter ohne sonderliche Erheblichkeit und verdienen keine besondere Beschreibung.

Manche chemische Schriftsteller theilten die Salze nach den Säuren, andere nach den Basen ein. Dieſs ist in Hinsicht der alkalischen Salze ziemlich gleichgültig; die Erdsalze aber, und vorzüglich die eigentlichen Metallsalze, werden mehr durch die Basis, als durch die Säure, charakterisirt; ich werde sie daher nach den Basen aufführen.

Man hat ferner die Sauerstoffsalze eingetheilt in Neutralsalze, in welchen die Säure und Basis einander auf das vollkommenste gesättiget haben, welches bei den alkalischen und den meisten Erdsalzen der Fall ist; und in Mittelsalze, worin die Säure nicht so vollständig mit Basis gesättiget ist, daſs sie als Säure zu reagiren aufhörte; von welcher Art mehrere Erdsalze und die meisten Metallsalze sind. Dieser Eintheilung folgt man indessen jetzt nicht mehr, sondern rechnet gewöhnlich alle Salze zu den neutralen, in welchen der Sauerstoff der

Säure und Basis in demselben Verhältnisse steht, welches in den neutralsten Verbindungen statt findet, die eine Säure mit den Alkalien oder alkalischen Erden geben kann. So betrachten wir z. B. den Alaun als ein neutrales Salz, wiewohl derselbe stark als Säure reagirt, weil der Sauerstoff der Schwefelsäure, wie im neutralen schwefelsauren Kali und Natron, dreimal so viel beträgt, als der Sauerstoff der Basen zusammengenommen. Allein die Thonerde hebt, als eine der schwächeren Basen, nicht alle Eigenschaften der Säure auf, und dadurch behält der Alaun das Eigene, daſs er sauer schmeckt und das Lackmuspapier röthet.

Dieselbe Neigung, welche die Metalle zeigen, sich mit Metalloïden und mit einander zu verbinden, zeigen auch ihre Oxyde, und gewöhnlich, wiewohl nicht immer, findet man, daſs die Oxyde vorzüglich in denjenigen Verhältnissen sich mit einander verbinden, worin ihre Radikale vorzugsweise Verbindung eingehen. Daher entsprechen gewöhnlich Schwefel-, Selen- und Arsenikmetalle den neutralen schwefelsauren, selensauren und arseniksauren Metallsalzen, und überhaupt hängt das gegenseitige Verbindungsbestreben der Oxyde von dem der Radikale auf eine solche Weise ab, daſs die Dazwischenkunft des Sauerstoffs nur dieses Bestreben vermehrt, und es thätiger macht durch die gröſsere Auflöslichkeit der Oxyde, weil diese in flüssigem Zustande besser auf einander wirken können.

Um die eigentlichen Metalle durch Oxydirung zur Auflösung und Salzbildung vorzubereiten, glüht man entweder das Metall in der Luft, oder mit Salpeter, oder man oxydirt auch das Metall auf Kosten des Sauerstoffs einer Säure oder des Wassers, womit diese verdünnt ist. Die Auflösung geschieht oft weit schneller, wenn das Metall vorher geglüht und langsam abgekühlt worden ist. Ein Metall, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft als der Wasserstoff hat, wird in verdünnten Säuren mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Andere Metalle müssen in Salpetersäure aufgelöst werden. Platin

und Gold werden nur in sogenanntem Königswasser aufgelöst. Rhodium und Iridium können durch keine Säure auf dem nassen Wege oxydirt oder aufgelöst werden, sie oxydiren sich aber sehr leicht, wenn sie mit kaustischem Kali geglüht werden. Wenn solche Metalle, die von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure mit Wasserstoffgas-Entbindung aufgelöst werden, mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommen, so wird die Säure gröſstentheils so zerlegt, daſs Stickgas dabei entbunden wird. Ist die Säure aber sehr verdünnt, so entbindet sich entweder Stickstoffoxydul, oder ein Gemenge von diesem mit Wasserstoffgas. In allen gewöhnlicheren Fällen entwickeln die Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, Stickstoffoxydgas; ein einziges, Palladium, vermag die Säure nur zu salpetrichter Säure zu reduciren, und löst sich daher ohne alle Gasentbindung auf, bis daſs die Flüssigkeit mit salpetrichter Säure gesättigt wird; sie zersetzt sich dann von selbst in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd. Auf ähnliche Art fängt auch die Auflösung des Silbers in kalter Salpetersäure an.

Im Allgemeinen, wenn ein Metall mehrere basische Oxyde hat, ist das niedrigste (das Oxydul) die stärkste Base, wie z. B. beim Mangan und beim Eisen. Bei einigen trifft aber der Fall ein, daſs ihre Oxydule auf der Gränze zwischen Salzbasen und Suboxyden stehen, und bei allen diesen ist das Oxyd eine stärkere Basis als das Oxydul, wie z. B. beim Quecksilber, Kupfer und Platin. Dieser Umstand scheint mit den Proportionen in der Zusammensetzung dieser Oxyde in Verbindung zu stehen, worüber ich auf die Darstellung der atomistischen Theorie im zweiten Theil hinweise, weil dieser Gegenstand hier nicht auseinandergesetzt werden kann.

Wenn man in die Auflösung eines neutralen Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft, als das aufgelöste, hat, so wird dieses in metallischer Form ausgeschieden, indem das erstere sich auflöst. Die Auflösung bleibt dabei neutral, ohne daſs Säure frei wird, und ohne daſs sich mehr

von dem zugesetzten Metalle oxydirt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist *). Dieser Umstand hängt, wie schon gesagt, davon ab, daſs jede Säure in der Menge von jeder Basis, die zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, dieselbe Quantität Sauerstoff aufnimmt, so daſs in dem Metallsalze, welches zersetzt wird, die Säure und der Sauerstoff der Basis unverändert bleiben, während das metallische Radikal der Basis mit einem anderen vertauscht wird. Ich kann bei dieser Gelegenheit eine von Fischer in Breslau entdeckte Erscheinung nicht unerwähnt lassen, zu deren Entdeckung die Fällung der Metalle auf einander Anlaſs gab. Stellen wir uns vor, daſs in eine, mit einer nassen Blase unten zugebundenen Röhre (wie in A. Fig. 8. Tab. III.) reines Wasser gegossen werde, und daſs sich in der Schale rund herum eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) befinde, welche auſserhalb der Röhre eben so hoch steht, wie das Wasser in derselben. Hängt man dann in die Röhre einen Eisendrath, so daſs er in das Wasser taucht, ohne aber die Blase zu berühren, und läſst nun diese Zustellung so stehen, so fängt der Drath an sich allmählich mit Kupfer zu überziehen, dadurch, daſs sich die Kupferauflösung allmählich durch das Wasser der befeuchteten Blase zieht. Zugleich aber fängt auch die Flüssigkeit an sich in der Röhre über den Stand des äuſseren Liquidums zu erheben, und dieſs fährt so lange fort, als noch eine Fällung von Kupfer auf dem Eisendrathe statt findet. Das Steigen der Flüssigkeit in der Röhre geht zwar langsam, aber es ist innerhalb einiger Stunden bemerkbar und kann in einer Woche bis zu 2 bis 3 Zoll gehen. Wenn die Röhre nicht diese Höhe hat, so flieſst die Flüssigkeit über den Rand zurück in die Schale, und auf

*) Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs wenn man den Versuch fortsetzt, bis daſs der ganze Gehalt des auszufällenden Metalls ganz abgeschieden ist, ein elektrischer Prozeſs zwischen dem gefällten und dem fällenden fortfährt, wodurch dieses nachher auf Kosten des Wassers oxydirt wird, ohne daſs zu seiner Auflösung nothwendig Säure vorhanden ist.

diese Weise entsteht eine Circulation aus der Schale durch die Röhre und zurück wieder in die Schale, welche so lange dauert, als noch Kupfer zu fällen übrig ist, oder bis sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Säure, wovon es aufgelöst war, verbunden hat, denn dieses ist es eigentlich, was hier hauptsächlich wirkend ist; die Ausfällung des Metalles in Metallgestalt hat keinen besondern Antheil dabei. Fischer fand, daſs wenn man statt eines Kupfersalzes eine freie Säure nimmt, die Erscheinung eben so gut statt hat, und daſs, je gröſsere Verwandtschaft das Metall zur Säure hat, um so schneller die Flüssigkeit in der Röhre steige, so daſs, als er Salpetersäure von einer gegebenen Stärke auſserhalb um die Röhre anzuwenden versuchte, und gleich groſse Dräthe von verschiedenen Metallen in dieser aufhing, die Flüssigkeit in der Röhre in einer gegebenen Zeit um Silber 2, um Kupfer 30, um Zink 241, und um Eisen 361 stieg. Diese merkwürdige Erscheinung scheint auszuweisen, daſs zwischen dem soliden Metalle und den in der Flüssigkeit aufgelösten und zertheilten Körpern eine Anziehung auf Abstand statt finde, durch welche sich beide einander anziehen. Da das Metall befestigt ist, so müssen sich die in der Flüssigkeit aufgelösten Materien gegen das Metall bewegen. Die Bewegung in der Flüssigkeit kann dann als aus einer auſserordentlich groſsen, mit einer sehr geringen Schnelligkeit wirkenden Kraft verursacht betrachtet werden, durch welche Kraft die Flüssigkeit allmählich durch die capilläre Porosität der Blase hindurch getrieben werden kann, welche indeſs dicht genug ist, um das Bestreben der gehobenen Wassersäule, herunter zu sinken, zu überwinden. Die Blase hat dabei keine andere Verrichtung, als das durch die Anziehung des Metalles Hineinkommende zu verhindern, eben so schnell wieder zurückzufallen, nachdem es seinen Kupfergehalt verloren hat, oder nachdem die Säure gesättigt ist, und sie hat uns dadurch einen innern Verlauf offenbart, den wir vielleicht sonst nie hätten bemerken können, nämlich, daſs, wenn ein Metall, z. B. ein Stück Eisen, in einer Flüssig-

keit aufgehängt wird, in welcher sich ein Körper aufgelöst befindet, zu welchem das Eisen grofse Affinität hat, z. B. eine Säure, jedes Theilchen der Säure sich bestrebt, sich von der Stelle, wo es ruht, hin nach dem Eisen zu ziehen, und selbst in solchen Richtungen, welchen die Gesetze der Schwere entgegenwirken, und die neben liegenden Theile der Flüssigkeit mit sich zu führen, bis dafs alle Theile der Säure das Eisen begegnet haben. Die Ursache dieser Bewegung möchte wohl in dem elektrochemischen Gegensatz des Metalles und der Säure gesucht werden müssen, indem die Bewegung in dem Grade stärker wird, als jener gröfser ist. Durch Sättigung hört sie auf, und die indifferente Flüssigkeit mufs der angezogenen entgegengesetzt elektrischen weichen.

Die basischen Metalloxyde verbinden sich sehr oft mit den Alkalien, den Erden und unter einander, und da die so verbundenen Körper, jeder für sich, gegen Säuren sich wie Basen verhalten, so verhält sich doch in dieser Verbindung das eine wie Basis und das andere wie Säure.

Auch Wasser verbindet sich mit den Metalloxyden. Gegen die sauren spielt es die Rolle einer Basis und bildet mit ihnen wasserhaltige Metallsäuren; aber in Verbindung mit den basischen Oxyden vertritt es die Stelle der Säure, so dafs man diese Verbindungen wohl wassersaure Salze nennen könnte. Da jedoch das Wasser genau auf der Grenze oder im Uebergange zwischen Säuren und Basen steht, so ist es auf der einen Seite die schwächste aller Salzbasen und weicht diesen allen, und auf der anderen die schwächste aller Säuren, welche, mit höchst wenigen Ausnahmen, von allen anderen Oxyden, welche möglicherweise die Rolle einer Säure spielen können, ausgetrieben wird. Daher kommt es, dafs die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren nichts von ihren sauren, und die mit Wasser verbundenen Salzbasen nichts von ihren basischen Eigenschaften verlieren, welche noch eher durch die Gegenwart des Wassers erhöht werden; aus diesem Grunde handelt man diese Verbindungen nicht unter den Salzen ab, sondern bei der reinen Salzbase, und man giebt ihnen

nicht den Namen: wassersaure Salze, sondern nennt sie Hydrate (von ὕδωρ, Wasser), welcher Name indeſs in der lateinischen chemischen Nomenclatur denjenigen Verbindungen zukommt, in welchen das Wasser als Säure betrachtet wird. Wir können deshalb nicht die wasserhaltigen Säuren Hydrate nennen. Die Hydrate sind am gewöhnlichsten so zusammengesetzt, daſs der Sauerstoff des Wassers und der Salzbasis gleich groſs ist. Der Sauerstoff des Wassers ist bisweilen ein Submultipel von dem Sauerstoff des basischen Oxyds, aber ich kenne kein Beispiel, wo er ein Multipel davon ist. Einige halten das Wasser mit einer solchen Affinität fest, daſs es durch die strengste Hitze nicht ausgetrieben werden kann, z. B. Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde; andere lassen es in der Glühhitze fahren, und noch andere bei einer noch nicht zum Glühen steigenden Hitze. Einige geben sogar ihr Wasser ab, wenn sie unter Wasser bis zum Kochpunkt desselben erhitzt werden, z. B. die Hydrate des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds. Die Hydrate der Metalloxyde haben oft eine andere Farbe, als das Oxyd selbst; so sind die Hydrate des Zinnoxyduls und des Eisenoxyduls weiſs, während die reinen Oxydule schwarz sind; das Hydrat des Kupferoxyds ist lazurblau, und das reine Oxyd ist schwarz. Einige Chemiker haben geglaubt, daſs diese Hydrate mit Säuren zu Salzen verbunden werden könnten, ungefähr so, als wenn das Hydrat eine einzige Base wäre. Dieſs ist nicht richtig. Die Hydrate sind, wie schon gesagt, als Salze zu betrachten, worin das Wasser die Säure ist, die aber von jeder anderen Säure verjagt wird, und das in den neutralen Salzen enthaltene Wasser ist das, was wir Krystallwasser nennen; und es kommt davon kein Theil der Basis mehr zu als ein anderer.

Die Metalloxyde können sich mit sehr vielen vegetabilischen und thierischen Stoffen auf mancherlei Art verbinden. Diese Verbindungen gehören aber ganz und gar in das Gebiet der organischen Chemie.

2) Haloïdsalze. Die Chemiker sind nicht einig,

ob die Wasserstoffsäuren sich mit Basen verbinden können oder nicht, und es scheint auch nicht möglich zu sein, diese Frage mit völliger Gewiſsheit zu entscheiden. So viel ist jedoch ausgemacht, daſs, sie mögen nun existiren oder nicht, die Erscheinungen in beiden Fällen dieselben sind, so daſs es gleichgültig sein kann, ob man die Existenz solcher Salze annimmt oder nicht, wenn man nur immer mit der angenommenen Meinung in Consequenz bleibt. Mir scheint es die Erklärungen sehr zu erleichtern, wenn man die Existenz solcher Verbindungen nicht annimmt, obgleich ich nicht läugnen kann, daſs es einige Fälle giebt, welche für ihre Existenz zu sprechen scheinen. Ich werde indeſs die hauptsächlichsten Gründe dagegen anführen. Gay-Lussac fand, daſs wenn man z. B. Quecksilberoxyd mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure in Berührung brachte, sich Wasser entband und ein Körper erhalten wurde, den wir ehemals für blausaures Quecksilberoxyd hielten, welcher aber, wie wir nun durch Gay-Lussacs Untersuchungen wissen, weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthält, und also kein Sauerstoffsalz ist, obgleich er den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Sauerstoffsäuren höchst ähnlich ist. Mischt man Quecksilberoxyd mit wäſsriger Cyanwasserstoffsäure, so sieht man freilich die Abscheidung des Wassers nicht mehr, aber wenn man die Auflösung zur Krystallisation abdampft, so erhält man doch die erwähnte Verbindung, worin weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten sind. Es ist daher ausgemacht, daſs der Cyanwasserstoff das Quecksilberoxyd zerlegt. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds, und das Cyan mit dem Quecksilber, ganz wie es mit Quecksilberoxyd und Schwefelwasserstoff geschehen würde, nur mit dem Unterschiede, daſs das Cyanquecksilber sich in Wasser auflöst, da hingegen das Schwefelquecksilber unauflöslich ist. Ob nun bei der Auflösung des Cyanquecksilbers in Wasser dieses zerlegt und ein cyanwasserstoffsaures Quecksilberoxyd gebildet wird, können wir nicht errathen, aber dieses kann für jetzt ganz gleichgültig sein, denn die

Verwandtschaft, die dabei wirken sollte, ist so schwach, dafs sie von der Tension des Wassers in offener Luft ganz überwunden wird; man kann daher sagen, dafs die Zersetzungen und Zusammensetzungen des Wassers mit einer solchen Leichtigkeit vor sich gehen, als ob sie gar nicht statt fänden. Wenn man Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche eine stark und rein saure Flüssigkeit ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so zeigen sich die Erscheinungen ganz so, wie mit jeder anderen sauerstoffhaltigen Säure. Die Kohlensäure entweicht mit Aufbrausen, und die saure Reaction wird bei jedem Zusatz von Kali vermindert, bis die Flüssigkeit endlich völlig neutral wird. Wenn die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt ist, setzt sie ein krystallisirtes Salz ab, welches dem Salpeter so ähnlich ist, dafs man es wohl für Salpeter nehmen könnte. Diese Krystalle haben einen stechenden, schwach salzigen Geschmack, ganz wie der Salpeter, sie schmelzen leicht, ohne Wasser zu geben, und wenn die geschmolzene Masse vor der Luft geschützt ist, kann sie geglüht werden, ohne sich zu zersetzen. Aber dieser den Sauerstoffsalzen so aufserordentlich ähnliche Körper enthält gar keinen Sauerstoff, sondern ist die Verbindung von Kalium mit Schwefelcyan. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure ist daher bei der Sättigung zerlegt worden, ihr Wasserstoff verband sich mit dem Sauerstoff des Kali's, und es entstand ein auflösliches Schwefelcyankalium. Ganz dasselbe findet statt, wenn man eine Auflösung von kaustischem Natron (das Oxyd von Natrium) mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermischt. Base und Säure neutralisiren einander, es entsteht Hitze durch die Verbindung, und es wird ein Salzpulver gefällt, welches Chlornatrium ist, und in welchem man weder Sauerstoff noch Wasserstoff findet. Das, was in der Flüssigkeit zurückbleibt, wird durch Abdampfen der Flüssigkeit in denselben Körper verwandelt; wenn es daher ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, so könnte es nur in aufgelöstem Zustande bestehen, und wenn eine Auflösung davon in der Luft eintrocknet, so würden sich der Sauerstoff und der Wasserstoff, welche

Bestandtheile der Basis und der Säure ausmachen, zu Wasser verbinden, und zwar bloſs durch die Tension des Wassers, welche wohl nicht darauf wirken könnte, so lange sie noch nicht zu Wasser verbunden sind.

Aber ich will noch ein Beispiel anführen. Das krystallisirte sogenannte eisenblausaure Kali enthält gerade die Menge Wasser, die nöthig ist, um, mit dem darin befindlichen Kalium und Eisen, Kali und Eisenoxydul, und mit dem Cyan Cyanwasserstoffsäure zu bilden. Dieses Wasser verfliegt aber bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, wenn diese sehr trocken ist, oder im luftleeren Raume, und hinterläſst eine Verbindung von Cyaneisen mit Cyankalium, die ganz wie ein gewöhnliches fatiscirtes Salz aussieht. Wäre es wohl zu vermuthen, daſs der Sauerstoff aus dem Kali, und der Wasserstoff aus der Säure nur durch Aufhebung des Drucks der Atmosphäre, oder durch Abwesenheit des Wasserdampfs in der Luft davon zu trennen wären, und ist es nicht wahrscheinlicher, dieses Wasser als Krystallwasser zu betrachten?

Alle diese Erscheinungen zeigen zur Genüge, daſs es für die meisten Fälle weit wahrscheinlicher ist, daſs die Wasserstoffsäuren sich nicht mit den Basen als solchen verbinden, sondern daſs sie davon zerlegt werden. Die sauren Eigenschaften dieser Säuren bestehen daher nicht darin, daſs sie die Basen sättigen, sondern daſs sie diese als Basen vernichten. Es folgt daraus, daſs die Eigenschaft, sauer zu sein, weder an den Stoff noch an die Verbindungsart gebunden ist, sondern nur einen der basischen Eigenschaft entgegengesetzten Zustand andeutet. Bei den Wasserstoffsäuren ist sie daher auf einmal in der groſsen Oxydirbarkeit des Wasserstoffs und in der Verwandtschaft des Säureradikals zum Radikal der Basis gegründet. Daher kommt es, daſs das Radikal einer Wasserstoffsäure entweder sehr wenig oder gar nicht saure Eigenschaften zeigt, weil es ohne Beihülfe des Wasserstoffs die Basen nicht desoxydiren kann.

Wenn wir die Verbindungen von Sauerstoffsäuren

und Basen mit denen von Wasserstoffsäuren und Basen vergleichen, so finden wir, wie schon oben bemerkt ist, unter ihnen eine so höchst auffallende Aehnlichkeit, daſs es nicht, ohne ihren natürlichen Eigenschaften Gewalt zu thun, möglich wäre, sie unter verschiedene Klassen von Körpern zu ordnen. In der Theorie liegt aber eine auſserordentlich groſse Verschiedenheit zwischen Verbindungen oxydirter Basen mit Sauerstoffsäuren, und denen von brennbaren Körpern mit den ebenfalls brennbaren Radikalen der Wasserstoffsäuren. Es möchte daher in der Theorie etwas enthalten sein, was von der Natur verleugnet wird.

Dulong hat diesen Widerspruch dadurch zu heben versucht, daſs er alle wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, indem er den Sauerstoffgehalt des Wassers der Säure zurechnet und daraus, mit dem Sauerstoffe und dem brennbaren Radikal der Säure, das zusammengesetzte Radikal einer Wasserstoffsäure, d. i. einen Salzbilder, macht. So z. B. wäre, nach ihm, die wasserhaltige Schwefelsäure eine Wasserstoffsäure, aus Wasserstoff und einem, von Schwefel und $\frac{1}{3}$ mehr Sauerstoff, als die Schwefelsäure enthält, zusammengesetzten Salzbilder. Wenn diese Wasserstoffsäure sich mit einem Metall, z. B. Kalium, verbindet, so wird nur der Wasserstoff ausgeschieden, und das Kalium verbindet sich mit dem zusammengesetzten Salzbilder. Die so erzeugte Verbindung darf nun bei der theoretischen Ansicht nicht als aus Kali und wasserfreier Schwefelsäure, sondern als aus Kalium und dem Radikal der Wasserstoffsäure bestehend angesehen werden. Kommt diese Säure mit Kali in Berührung, so wird dieses vom Wasserstoff der Säure zu Kalium reducirt und Wasser gebildet, nicht aber bloſs aus der Säure ausgeschieden.

Es ist wirklich ein nicht unbedeutendes Verdienst Dulongs, durch diese Ansichten die Harmonie in der Theorie der salzartigen Verbindungen wieder hergestellt zu haben, welche durch die neuen Ideen über die Natur der Chlorwasserstoffsäure und überhaupt durch die Er-

scheinungen, welche die Wasserstoffsäuren darbieten, das heiſst durch die Haloïdsalze, verloren zu gehen schien.

Zu der wunderbaren Aehnlichkeit, zwischen Sauerstoffsalzen und Haloïdsalzen, gehört auch die, daſs sie sowohl saure als basische Salze bilden, welche den entsprechenden Sauerstoffsalzen so ähnlich sind, daſs man dadurch wohl verleitet werden könnte, auf gleiche innere Natur zu schlieſsen.

Saure Haloïdsalze entstehen, wenn ein neutrales Haloïdsalz sich mit der Wasserstoffsäure des darin enthaltenen Salzbilders zu einem Salze verbindet, welches in fester Form abgeschieden werden kann; z. B. wenn sich Fluorkalium mit Fluorwasserstoffsäure verbindet, oder Chlorgold zu einem krystallisirenden Salz mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Diese sauren Salze sind indeſs nicht zahlreich. Wir nennen sie, um all zu lange Namen zu vermeiden, z. B. saures Fluorkalium, saures Chlorgold.

Basische Haloïdsalze sind allgemeiner. Sie entstehen, wenn ein neutrales Haloïdsalz mit dem Oxyde des in dem Salze befindlichen Metalles verbunden wird, z. B. wenn sich Chlorblei mit Bleioxyd verbindet, und diese basischen Salze haben gleich beschaffene Multipeln der Salzbasis, d. h. vom Oxyde, wie die basischen Sauerstoffsalze, so daſs nämlich das Oxyd 2, 3, 4 mal so viel Metall enthalten kann, wie das neutrale Haloïdsalz, womit es verbunden ist. Man würde vergebens versuchen, diese basischen Salze dem Ansehen nach von basischen Sauerstoffsalzen zu unterscheiden; so gleicht z. B. wasserhaltiges basisches schwefelsaures Eisenoxyd vollkommen der wasserhaltigen Verbindung von Chloreisen mit Eisenoxyd (d. i. dem basischen salzsauren Eisenoxyd der älteren Theorie).

Bei den Haloïdsalzen ist auſserdem der Umstand zu bemerken, daſs die Metalle, welche zwei basische Oxyde haben, auch immer zwei Haloïdsalze geben, wovon das eine dem Oxydulsalze, das andere dem Oxydsalze proportional ist, und daſs, wenn diese basisch werden, das Oxydul sich nie

mit dem Haloïdsalze verbindet, welches dem Oxyde, und das Oxyd nie mit dem, welches dem Oxydul entspricht, gerade so, wie dieſs bei den Sauerstoffsalzen statt findet.

Hinsichtlich der Nomenclatur der Haloïdsalze herrscht noch viele Verwirrung. Die antiphlogistische Nomenclatur, welche allen unseren Benennungen zum Grunde liegt, hatte die Existenz jener Körper nicht vorausgesehen. In der Sprache, in welcher man sich lateinischer und griechischer Wurzeln bedient, nennt man z. B. ein Chlormetall ein Chlorür, und unterscheidet die verschiedenen Verbindungen, welche das Metall mit ungleichen Proportionen Chlor erzeugen kann, durch Anwendung griechischer Zahlwörter, z. B. Protochlorür, Deutochlorür etc. Andere sagen ganz einfach Chlorür, Bichlorür. Da sich aber der Gehalt des Chlors und der Salzbilder im Allgemeinen nicht immer verdoppelt, sondern wie beim Sauerstoffe und in ähnlichen Fällen wie bei diesem mitunter mit $1\frac{1}{2}$ steigt, z. B. beim Eisen, Mangan, Uran, so würde man da nicht Bichlorür sagen können, sondern müſste sagen Sesquichlorür. Was dagegen die Benennungen *Proto-, deuto etc. Chlorür* betrifft, so halte ich auch diese für noch nicht annehmbar, denn wenn einmal alle Verbindungsgrade bekannt worden sind, so könnte man leicht in die Nothwendigkeit versetzt werden, dasjenige mit *deuto* zu bezeichnen, was man zuvor unter *proto* verstand. Da wir übrigens nur Namen für Verbindungen zu suchen brauchen, welche den Salzen mit Oxydul und Oxyd zur Basis entsprechen, so habe ich vorzugsweise solche Ausdrücke gewählt, welche, wie Oxydul und Oxyd, an keine Zifferzahl gebunden sind, und ich werde den Namen der Salzbilder die Endigung *ür* geben, wenn das Salz einem Oxydulsalze, und die Endigung *id*, wenn es einem Oxydsalze entspricht; z. B. Eisenchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberjodür, Quecksilberjodid. Für die Metalle, welche bloſs einen Verbindungsgrad haben, z. B. Kalium, werde ich nach Umständen bald Chlorkalium und bald Kaliumchlorid gebrauchen. Die erstere ist die allgemeine Benennung für mehrere mögliche Verbin-

bindungsgrade, sie giebt aber keinen Anlaſs zu Verwirrungen, wenn bloſs eine Verbindung vorhanden ist.

Doppelte Haloïdsalze werden gebildet *a)* von zwei Haloïdsalzen, in welchen der Salzbilder ein und derselbe ist, die Metalle aber von entgegengesetzten elektrischen Eigenschaften sind, z. B. von Chlorkalium und Chlorgold, von Fluorkalium und Fluorkiesel. Diese werden dann, mit dem Namen des elektronegativsten Körpers voran, benannt: Chlorgoldkalium, Fluorkieselkalium; *b)* aus zwei Haloïdsalzen, in welchen ein und dasselbe Metall mit verschiedenen Salzbildern enthalten ist, z. B. das Doppelsalz von Fluorbaryum mit Chlorbaryum, von Fluorblei mit Chlorblei; diese erhalten dann die Namen Chlorfluorbaryum, Chlorfluorblei.

Es giebt aber noch eine Art von Doppelsalzen, welche aus einem Haloïdsalze und einem Sauerstoffsalze bestehen. Solche sind z. B. die Verbindung von Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd, von Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, von Fluoralumium und kieselsaurer Thonerde (Topas), und die von Wöhler kürzlich entdeckten Doppelsalze von salpetersaurem Silberoxyd theils mit Cyansilber und theils mit Cyanquecksilber. Das Vorhandensein dieser Doppelsalze zeigt genügend, wie unrichtig es sein würde, die Haloïdsalze nicht als Salze zu betrachten.

Aeltere Ansichten von den Wasserstoffsäuren und Haloïdsalzen, besonders von der Natur der Salzsäure und ihren Salzen.

Ehe ich diesen wichtigen Theil der theoretischen Chemie verlasse, will ich in der Kürze der älteren, nun verlassenen, Ansichten von der Natur der Haloïdsalze und vorzüglich von der der salzsauren Salze erwähnen. Diese wurden von den älteren Chemikern als Sauerstoffsalze betrachtet. Wenn Kochsalz mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure zersetzt wurde, so glaubte man, daſs die Schwefelsäure in Folge einer stärkeren Verwandtschaft zu dem

Natron, welches man in dem Kochsalz als mit der Salzsäure verbunden annahm, letztere austreibe, welche sich nun mit dem Wasser der Schwefelsäure zu wasserhaltiger Salzsäure verbinde und als Gas entweiche. Die Chlorwasserstoffsäure der neueren Chemiker, welche von diesen oft Salzsäure genannt wird, ist demnach dasselbe, was die wasserhaltige Salzsäure der älteren Lehre ist. Die eigentliche Salzsäure dieser Lehre, welche zurückbleiben würde, wenn man sich einen Antheil Wasser dem salzsauren Gase entgegen dächte, oder die Säure, welche man im Kochsalze mit dem Natron verbunden annahm, konnte nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden. Man nahm dann an, diefs rühre davon her, dafs die Affinitäten dieser Säure zu stark wären, als dafs sie durch eine einfache Verwandtschaft überwunden werden könnten, und dafs immer die Gegenwart eines oxydirten Körpers erfordert würde, mit welchem sich die reine Salzsäure verbinden könnte, wie z. B. das Wasser aus der wasserhaltigen Schwefelsäure, oder selbst auch nur die Gegenwart von Sauerstoff, womit sich dann die Säure zu einer höheren Oxydationsstufe verbinden konnte, für welche man damals Chlor hielt. Versuchte man dagegen das salzsaure Gas, d. i. die wasserhaltige Salzsäure, mittelst eines Körpers zu reduciren, welcher grofse Affinität zum Sauerstoff hat, z. B. Kalium, so wurde nur der Wasserstoff in dem Wasser der Salzsäure reducirt, es wurde Wasserstoffgas entwickelt, und die wasserfreie Salzsäure verband sich mit dem neugebildeten Kali zu salzsaurem Kali, einem Salze, in welchem sich die Verwandtschaft der Base zur Säure, zur Verwandtschaft zwischen dem Sauerstoff und dem Radikal in der Säure addirte und dadurch die letztere unüberwindlich machte. Dieses Kali mufste auch gerade zur Sättigung der Salzsäure hinreichend sein, denn das Wasser in den wasserhaltigen Säuren hält, wie wir gesehen haben, eben so viel Sauerstoff, wie eine jede Basis, wodurch die Säure neutralisirt wird. — Versuchte man aber mit Kalium die höhere Oxydationsstufe der Salzsäure (das oxydirt salzsaure Gas)

zu zersetzen, so fand jenes darin genau dieselbe Menge Sauerstoff, welche zur Bildung desjenigen Kali's nöthig war, wodurch die supponirte Salzsäure gerade zu einem Salze gesättiget werden sollte. Und diese Theorie setzte also auf gewisse Weise die Unmöglichkeit voraus, auf diesem Wege die Salzsäure zu reduciren. — Es ist hieraus klar, daſs alle diese Verhältnisse möglich waren, und daſs, da sie zugleich in allen Theilen mit den Gesetzen für die chemischen Proportionen auf eine solche Weise übereinstimmten, daſs man nach dieser Theorie die Verbindungen der Salzsäure mit Sauerstoff, Wasser und Salzbasen, zu neutralen und basischen Salzen, *a priori* voraussehen, und quantitativ mit Sicherheit bestimmen konnte, nur die überzeugendsten Gegengründe veranlassen konnten, sie für die nun angenommene Ansicht aufzugeben, welche in ihrer ersten Entwickelung so wenig analog mit dem zu sein schien, was wir über die Natur und Zusammensetzung der Salze zu wissen glaubten.

Chlor betrachtete man als ein höheres Oxyd der Salzsäure, deren Radikal darin $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie in der Salzsäure aufnahm, deren Sauerstoffgehalt mit vieler Wahrscheinlichkeit aus ihrer Sättigungscapacität berechnet werden zu können schien, und welcher 2mal so groſs war wie der Sauerstoff in der Basis, wovon sie neutralisirt wurde. Im Chloroxyd nahm man doppelt so viel Sauerstoff wie in der Salzsäure an, und da weder Chlor noch Chloroxyd mit oxydirten Körpern verbunden werden konnte, ohne daſs in diesen eine Umsetzung des Sauerstoffs, eine die Superoxyde charakterisirende Eigenschaft, statt fand, so wurde ich dadurch veranlaſst, in dem Geiste der älteren Theorie, Chlor das Superoxydul und Chloroxyd das Superoxyd der Salzsäure zu nennen. Die Säuren des Chlors wurden als noch höhere Oxydationsstufen betrachtet, und oxydirte salzichte Säure, oxydirte Salzsäure und überoxydirte Salzsäure genannt. Hierbei war es gewiſs ein bei anderen Körpern unbekannter Umstand, daſs die erste Oxydationsstufe des Salzsäure-Radikals eine starke Säure sein, der zweiten und dritten

aber das Vermögen fehlen sollte, sich mit Oxyden verbinden zu können, während die drei darauf folgenden wieder Säuren waren.

Thénard und Gay-Lussac zeigten zuerst, daſs, da weder das salzsaure Gas, noch das sogenannte oxydirt salzsaure Gas (Chlor) auf eine solche Weise zersetzt werden konnten, daſs ein Gehalt an Sauerstoff darin dargethan wurde, die Sache sich auch anders, als man bisher glaubte, verhalten könnte, und sie entwarfen dabei die ersten Züge von dem, was wir nun vom Chlor und seinen Verbindungen annehmen; sie gaben aber zu, daſs die ältere Erklärungsweise einen Vorzug in der vollkommenen Analogie der salzsauren Salze (Chlormetalle) mit den Sauerstoffsalzen im Allgemeinen habe. Humphry Davy nahm zu derselben Zeit (1810) diesen Gegenstand auf, und suchte durch sehr interessante Forschungen zu beweisen, daſs die einzige richtige Weise, die Natur dieser Körper zu betrachten, die sei, daſs man das Chlor als einen einfachen Körper betrachte. Der Umstand, daſs Kohle bei keiner höheren Temperatur das Chlorgas zersetzen oder sonst verändern konnte, war einer der am meisten gegen die Idee sprechenden Beweise, daſs das Chlor ein Superoxyd sei. Indessen konnten die Vertheidiger der älteren Ansicht dabei wieder erinnern, daſs, wenn eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure, in dem Verhältnisse, welches durch die Zersetzung des Superoxyduls entstehen würde, wahrscheinlich nicht existire, auch keine Einwirkung beider Körper auf einander statt finden könne. Aber auch dieser letzte Gegenbeweis ging verloren, als Faraday nicht weniger als drei Verbindungen von Chlor und Kohlenstoff entdeckte, welche ich schon abgehandelt habe. Davy's Ansichten von der Natur der Salzsäure wurden sehr bald von den meisten europäischen Chemikern angenommen. Ich bin eine Zeit lang fast der einzige gewesen, welcher nicht von ihrem entschiedenen Vorzuge überzeugt war, und ich suchte durch Vergleichung der bei den Ansichten mit einander und durch Thatsachen darzu-

thun, daſs der Mangel an Beweisen für die Möglichkeit der Zersetzung des Chlorgases auf der einen Seite, auf der anderen durch den Mangel an Analogie in Zusammensetzung mit andern Verbindungen von der gröſsten Aehnlichkeit in äuſseren Verhältnissen und in chemischen Eigenschaften, z. B. zwischen salpetersaurem Bleioxyd und Chlorblei, salpetersaurem Natron und Kochsalz, aufgewogen werden. Aber Gay-Lussacs meisterhafte Untersuchungen über das Cyan, die Cyanwasserstoffsäure, die Cyanmetalle, welche letztere man bis dahin für Verbindungen oxydirter Salzbasen mit einer, ihrer genauen Zusammensetzung nach, unbekannten Sauerstoffsäure, der Blausäure, hielt, bewiesen, ohne einen möglichen Einwurf, daſs die neue Theorie vom Chlor und seinen Verbindungen in ihrer ganzen Ausdehnung beim Cyan, der Cyanwasserstoffsäure und den Cyanmetallen statt habe, und hierdurch wurde das letzte Argument zu Gunsten der älteren Theorie hinweggeräumt, nämlich der Mangel an Analogie mit den Sauerstoffsalzen; es wurde daraus klar, daſs Sauerstoff kein nothwendiger Bestandtheil sei, wenn ein Körper alle die Eigenschaften haben soll, welche wir den Salzen beilegen, und von diesem Augenblick an wurde die Ueberlegenheit auf Seiten der neueren Ansichten unwidersprechlich. Es ergab sich dann von selbst, daſs alle die Salze, in welchen die Gegenwart des Sauerstoffs nicht durch Versuche dargethan werden kann, als von gleicher Natur wie die Verbindungen des Chlors mit Metallen betrachtet werden müssen, daſs folglich die Jod- und Fluor-Verbindungen ebenfalls zur Klasse der Haloïdsalze gehörten. Es ist klar, daſs gerade dadurch, daſs diese zu den Salzen gerechnet werden, die Entdeckung von Sauerstoff in irgend einem derselben, so wichtig dieſs an und für sich selbst wäre, nur eine sehr unbedeutende Umstellung in dem chemischen Systeme bewirken würde.

3) Schwefelsalze. Die Schwefelmetalle können sich, gerade so wie die Metalloxyde, mit einander verbinden. Diese Verbindungen finden hauptsächlich zwischen elektronegativen und elektropositiven Schwefelme-

tallen statt; sie stellen Körper dar, von denen viele in Wasser auflöslich sind, und daraus in Krystallform erhalten werden können. Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung des basischen Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die höheren Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle besitzen dieses Vermögen nicht, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Superoxyde; sie verbinden sich mit keinem anderen Schwefelmetall, können aber ihren Schwefelüberschufs an andere Metalle absetzen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportional ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen, auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, dafs, wenn der Schwefel gegen gleich viele Partikeln Sauerstoff ausgetauscht werden würde, irgend eins von den Salzen entstünde, welche die nämlichen Radikale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können.

Die elektronegativen Schwefelmetalle, von welchen man durch Erfahrung weifs, dafs sie diese Art von Verbindungen eingehen können, sind die des Selens, des Arseniks, des Wolframs, des Molybdäns, des Antimons, des Tellurs, des Zinns und des Goldes, wozu noch die des Platins und des Rhodiums kommen. Von Chrom, Titan und Tantal kennt man noch dergleichen Verbindungen nicht. Auch der Schwefelwasserstoff, der Schwefelkohlenstoff und der Schwefelcyanwasserstoff verhalten sich in dieser Hinsicht wie die elektronegativen Schwefelmetalle.

So wie elektropositive Oxyde sich zuweilen mit einander verbinden, so vereinigen sich auch bisweilen elektropositive Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und die Natur stellt davon im Mineralreich eine ziemlich grofse Anzahl in Krystallform dar. Sie sind gröfstentheils so zusammengesetzt, dafs, wenn sie oxydirt werden, ein schwefelsaures Doppelsalz daraus entsteht.

Sie entsprechen Doppelsalzen von zwei Basen mit einer Säure. Sehr selten kommen deren drei, auf eine solche Weise verbunden, vor, daſs sie für eine einzige und wirkliche chemische Verbindung angesehen werden können.

Hinsichtlich der Nomenclatur dieser Verbindungen, so könnte man sie nach folgenden Beispielen aufführen, und z. B. eine Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelkalium arsenikgeschwefeltes Schwefelkalium nennen, und wenn sich auch eine niedere Schwefelungsstufe des elektronegativen Metalles mit dem elektropositiven Schwefelmetalle verbinden kann, wie es der Fall bei dem Arsenik ist, arsenichtgeschwefeltes Schwefelkalium. Wenn auch diese Benennungsart weder kurz noch frei ist, so hat sie doch wenigstens das Gute, einigermaſsen analog mit der Nomenclatur der Sauerstoffsalze zu sein, und so lange dem Gebrauche zu entsprechen, bis man eine bessere findet. Demnach können wir auch diese Benennungsweise auf Verbindungen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff mit Schwefelkalium oder sogenanntem Hydrothionkalium anwenden, und würden dann sagen wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium, kohlenstoffgeschwefeltes Schwefelkalium.

Die Arten, Schwefelsalze zu erhalten, können mannichfach sein. 1) z. B. in Wasser aufgelöstes Schwefelkalium wird mit dem elektronegativen Schwefelmetall verbunden, welches sich dann in der Flüssigkeit auflöst, bis das Schwefelkalium gesättigt ist, worauf dann dieses Salz angewandt wird, um durch doppelte Zersetzung mit einem Sauerstoffsalze, mit irgend einer andern Salzbasis, das Radikal derselben in den Zustand eines Schwefelsalzes zu versetzen. 2) In Wasser aufgelöstes wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium wird mit dem gepulverten elektronegativen Schwefelmetall vermischt, welches sich dann auflöst und Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen austreibt, gerade so, wie wenn kohlensaures Gas mit Aufbrausen von einer stärkeren Sauerstoffsäure ausgetrieben wird. 3) Auflösung des elektronegativen Schwefelmetalls in kau-

stischem Alkali; dabei oxydirt sich das Metall auf Kosten des Kali's zu Säure, welche sich mit einem andern Theile des Kali's zu einem metallsauren Kalisalze verbindet. Das hierbei reducirte Kalium verbindet sich mit dem Schwefel, welcher sich von dem elektronegativen Metalle trennte, zu Schwefelkalium, welches dann mit einem unzersetzten Theile des Schwefelmetalles in Verbindung tritt. Z. B. Schwefelarsenik löst sich sehr leicht in kaustischem Kali auf. Ein Theil des Schwefelarseniks wird dabei auf die Weise zersetzt, dafs sich der Arsenik auf Kosten des Kali's zu arsenichter Säure oxydirt, und der Schwefel, welchen der Arsenik frei werden läfst, verbindet sich mit dem Kalium des Kali's zu Schwefelkalium. Dieses sättigt sich mit einem anderen Theile des Schwefelarseniks zu arsenikgeschwefeltem Schwefelkalium. Die Auflösung, welche dann erhalten wird, besteht immer aus einem mit einem Schwefelsalze gemengten Sauerstoffsalze. In dem hier angeführten Beispiele ist arsenichtsaures Kali dieses Sauerstoffsalz, und man mufs bemerken, dafs es immer das elektronegative Metall und nicht der Schwefel ist, welches dabei die Säure in dem Sauerstoffsalze bildet *). 4) Wenn in Wasser aufgelöstes wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium mit einer Metallsäure vermischt wird, so wird letztere auf Kosten der Schwefelwasserstoffsäure zu einem Schwefelmetall reducirt, welches sich mit Schwefelkalium vereinigt. Da aber der Schwefelwasserstoff durch die Oxydation seines Wasserstoffs auf Kosten der Metallsäure keine, zur Sättigung des in der Flüssigkeit befindlichen Schwefelkaliums, hinreichende Menge des elektronegativen Schwefelmetalles hervorzubringen vermag, so wird ein Antheil Schwefelkalium zersetzt, dessen Kalium sich durch die Metallsäure zu Kali oxydirt, während das elektronegative Metall seinen Sauerstoff gegen Schwefel des Kaliums austauscht. Das so neugebildete Kali verbindet sich mit einem Theile der Metallsäure zu einem Salze, und wird deshalb sehr selten in

*) Hiervon macht jedoch das Schwefelgold eine Ausnahme.

der Flüssigkeit frei. Auch in diesem Falle wird folglich ein Sauerstoffsalz zugleich mit dem Schwefelsalz gebildet. Wird der Versuch mit wasserstoffgeschwefeltem Schwefelammonium (Hydrothionammonium) und mit arsenichter Säure oder Zinnoxydhydrat gemacht, so bemerkt man das Freiwerden des Alkali's, denn die Affinität des Ammoniaks zum Zinnoxyd oder zur arsenichten Säure ist zu schwach, um damit ein Salz hervorbringen zu können. Die Flüssigkeit riecht deshalb nachher stark nach Ammoniak. — In der analytischen Chemie bedient man sich sehr häufig der wasserstoffgeschwefelten alkalischen Schwefelmetalle, um damit die meisten elektronegativen, von ihnen auflösbaren, Metalloxyde von den elektropositiven zu trennen, welche zwar in Schwefelmetalle verwandelt, aber nicht aufgelöst werden. 5) Endlich können diese Verbindungen auch auf trockenem Wege erhalten werden, wenn z. B. das elektronegative Schwefelmetall in gehöriger Proportion mit kohlensaurem Alkali vermischt und in einem bedeckten Gefäſse erhitzt wird. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und das Alkali wirkt auf das Schwefelmetall gerade wie auf nassem Wege, es vertauscht einen Theil seines Sauerstoffs mit Schwefel und bildet ein zusammengeschmolzenes Gemenge eines Sauerstoffsalzes von Kali und der Metallsäure mit Schwefelsalz von Schwefelkalium und dem Schwefelmetalle. In den meisten Fällen können diese dann durch Auflösung und Krystallisation getrennt werden.

Die nach den unter 1) und 2) aufgeführten Methoden bereiteten Schwefelsalze geben, wenn ihre wäſsrigen Auflösungen mit einer Säure vermischt werden, Schwefelwasserstoffgas, welches mit Aufbrausen entweicht, und Schwefelmetall, welches niederfällt. Es ist wahrscheinlich, daſs diese Zersetzung mit vielen dieser Verbindungen so eingerichtet werden kann, daſs der Schwefelwasserstoff und das Schwefelmetall, wenigstens eine Zeit lang, in Verbindung blieben und eine Doppelsäure bildeten, ähnlich der aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff; aber dieſs ist noch nicht hinreichend untersucht.

Die Schwefelsalze, welche nach 3) 4) und 5) bereitet werden, werden von Säuren auf die Art zersetzt, daſs das elektronegative Schwefelmetall ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, gleichsam als wäre es ohne alle Zersetzung in dem Alkali aufgelöst gewesen und nur durch dessen Sättigung gefällt worden. Die Ursache hiervon liegt darin, daſs der Schwefelwasserstoff, welcher durch Oxydation von Schwefelkalium auf Kosten des Wassers gebildet werden muſste, entweder nicht gebildet oder in dem Bildungs-Augenblicke dadurch zersetzt wird, daſs Kalium den Sauerstoff der Metallsäure aufnimmt und den Schwefel seinem Radikale wiedergiebt. Dessen ungeachtet ist es oft leicht, die Gegenwart des metallsauren Salzes in der Flüssigkeit dadurch zu beweisen, daſs man die Auflösung z. B. mit Kupferoxydhydrat vermischt; das Kalium in dem Schwefelsalze oxydirt sich dann auf Kosten des Kupferoxyds, und es wird ein Schwefelsalz mit Schwefelkupfer zur Basis gefällt. Die Metallsäure findet man dann in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst, welche von dem unlöslichen Kupfer-Schwefelsalze abfiltrirt werden kann.

Was ich hier von Schwefelmetallen gesagt habe, ist auch, und im nämlichen Grade, für Selenmetalle geltend. Es kann auch für Arsenik-, Antimon-, Tellur- etc. Metalle gelten, obschon, je weiter diese elektronegativen Körper von dem negativen Ende der elektrischen Reihe entfernt (d. h. je weniger deutlich ihre sauren Eigenschaften ausgedrückt sind), desto schwächer die Verwandtschaften sind, wodurch ihre Verbindungen bedingt werden, und desto seltner sie von der Natur oder der Kunst hervorgebracht vorkommen.

Es giebt noch, obgleich nur selten, Fälle, wo ein elektropositives Metall mit zwei elektronegativen Grundstoffen verbunden ist. So z. B. verbinden sich zuweilen einige Schwefelmetalle mit der niedrigsten Oxydationsstufe des nämlichen Metalls, und so verbindet sich ein Schwefelmetall mit der Arsenikverbindung des nämlichen Metalls. Diese Verbindungen entsprechen, unter den

oxydirten Körpern, Doppelsalzen von einer Basis mit zwei Säuren.

Wenn man auf die obengedachte Weise die Verbindungen brennbarer Körper mit einander betrachtet, so findet man die gröfste Analogie mit denen der oxydirten Körper, und die ganzen Reihen ordnen sich in einen systematischen Zusammenhang, wo jede Verbindung ihren bestimmten Platz bekommt, und wo die Existenz der noch nicht entdeckten oder nicht untersuchten Verbindungen von der Theorie vorausgesehen und ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann.

Das Vorkommen der Metalle in der Natur, die Art sie aus ihren Erzen auszuziehen und den Gehalt an Metall in den Erzen zu prüfen.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, so ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Prozesse rein und in metallischer Form erhalten.

Das hauptsächlichste ist dabei folgendes: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muſs die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspühlt, wobei das schwerere Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne groſsen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens, unter der Schlacke, sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, daſs man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei gröſstentheils als schweflichte und arsenichte Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muſs bei der Röstung eine allmählich verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muſs die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigens dazu gebauten Oefen reducirt. Auf diesen wird es, mit sogenannten Flüssen vermischt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anklebenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in groſser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man

Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer grofsen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, sogar auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, dafs man Schlacke und Metall, jedes für sich, auslassen kann, in dem Maafse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metalle abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier erörterten Prozesse nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Grofsen auszumitteln, wird Probierkunst genannt. Man theilt sie in Probieren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probieren auf trockenem Wege ist weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Prozefs, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Grofsen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hiezu nach den äufseren Merkmalen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstofsen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäfs abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen

flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne dafs Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Flufs, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Flufs bedient man sich am liebsten eines kohlehaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und detonirt werden. Dieser wird schwarzer Flufs genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, dafs ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Flufs nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Flufs gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, dafs man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth getheilt, wobei das Centnergewicht $\frac{1}{4}$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie aufser Acht gelassen werden mufs, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls mufs die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: sind die Metalle einfach oder sind sie zusammengesetzt? Der ge-

genwärtige Stand unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage, und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Einer der Körper, welchen ich zu den Metallen rechne, das Ammonium, ist offenbar aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, und seine Metallisirung, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, daſs ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schlieſst. Die Umstände, welche die Einfachheit der anderen Metalle zweifelhaft machen, sind ihre vermeintliche Entstehung in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, so viel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, wie Schrader, Braconnot, Greiff, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselsäure, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte man eine gröſsere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselsäure, Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich, weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als daſs sie, während des Vegetationsprozesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da

wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als könnte man dadurch Anlaſs zu der Vermuthung bekommen, daſs die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden sind. Ich muſs jedoch erinnern, daſs wir diese Veranlassungen zu einer Vermuthung nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

Er-

I. Abtheilung.

Metalle, deren Oxyde Alkalien und Erden bilden.

Ehe ich diese metallischen Körper einzeln abhandeln werde, will ich einige allgemeine Begriffe über die sogenannten Alkalien und Erden mittheilen, wodurch das Studium derselben erleichtert wird.

Die meisten dieser Körper haben in einem so ausgezeichneten Grade die den Salzbasen eigenthümlichen Eigenschaften, dafs wir sie als die Prototypen von dem betrachten können, was wir unter dem Worte basisch verstehen. Ehe ihre Zusammensetzung bekannt war, und so lange man sie für einfache Körper hielt, wurden sie von den Chemikern in drei Klassen eingetheilt, nämlich in Alkalien, in alkalische Erden, und in eigentliche Erden. Einige Chemiker verschmelzen die beiden ersten unter dem gemeinschaftlichen Namen Alkali. Wir behalten indefs diese Eintheilung bei.

a) Alkalien, giebt es 4, nämlich Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Letzteres wird auch flüchtiges Alkali genannt, im Gegensatz mit den anderen, welche feuerfeste oder fixe heifsen. Das Ammoniak ist aufserdem auf eine andere Art als die übrigen Alkalien zusammengesetzt, wie ich bei Beschreibung dieses Alkali's ausführlicher auseinandersetzen werde. Es hat in allen seinen Eigenschaften eine so ausgemachte Aehnlichkeit mit den Alkalien, dafs es nur unter diesen kann aufgestellt werden. — Die Alkalien wurden vormals sehr oft Laugensalze genannt, weil Kali und Natron aus der Asche von Pflanzen erhalten werden, und die Auflösung von Asche in Wasser im gewöhnlichen Leben Lauge genannt wird.

b) Alkalische Erden, giebt es ebenfalls 4: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde. Sie unterscheiden sich von den Alkalien durch ihre Schwerlös-

lichkeit in Wasser im reinen Zustande, und durch die Unauflöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren Salze.

c) Eigentliche Erden, giebt es wiederum 4, nämlich Thonerde, Beryllerde, Yttererde und Zirconerde. Ehemals rechnete man dazu auch die Kieselerde, welche wir schon unter dem Namen Kieselsäure kennen gelernt haben.

Die Alkalien und alkalischen Erden zeichnen sich durch verschiedene Charaktere einer höheren basischen Natur aus, welche den übrigen Salzbasen nicht zukommen. Diese sind:

1) Ein eigenthümlicher Geschmack, Laugengeschmack genannt, welcher in mehr oder weniger hohem Grade von der Eigenschaft begleitet ist, thierische Materien, und selbst die lebende Haut aufzulösen und zu zerstören. Sie besitzen diese nur in reinem Zustande, und haben davon in diesem Zustande die Bezeichnung kaustisch (ätzend) erhalten. Diese Benennung wird sehr oft gebraucht, und man will mit derselben vorzüglich andeuten, daſs das Alkali oder die Erde frei von aller Art Verbindung mit Säuren ist. Im Gegensatz von kaustischem Alkali sagte man ehemals mildes Alkali von den kohlensauren Salzen, welche zwar den Laugengeschmack, aber nicht die ätzende Eigenschaft haben. Die Abscheidung der Kohlensäure auf eine solche Art, daſs das Alkali mit keiner andern Säure statt ihrer verbunden wird, nennt man kausticiren.

Das Ammoniak hat einen eigenthümlichen Geruch. Die fixen Alkalien dagegen sind geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Aber kochendheiſse, concentrirte Auflösungen derselben, so wie die Dämpfe, welche sich entwickeln, wenn sich kaustische alkalische Erden mit Wasser erhitzen, haben einen schwachen, aber charakteristischen, und bei allen gleichen Geruch. Kommt irgend eine organische Materie hinzu, so wird dieser Geruch stärker und etwas verändert. Er ist dann derjenige, welchen man Laugengeruch nennt.

2) Die Eigenschaft, verschiedene blaue oder rothe

Pflanzenfarben grün zu färben, z. B. den Farbestoff von Veilchen, von Rothkohl, von rothen Rosen u. a. m.; verschiedene rothe Farben blau, wie das durch eine Säure geröthete Lackmus, Fernambuk; und endlich verschiedene gelbe Farben braun, wie Curcuma, Rhabarber, Brasilienholz. Bleioxyd und seine basischen Salze theilt mit ihnen diese Eigenschaft in geringem Grade.

Ich habe schon bei Beschreibung der Salze erwähnt, daſs die Alkalien und alkalischen Erden die Säuren neutralisiren und von diesen auf eine solche Weise neutralisirt werden, daſs sowohl die Charaktere der Säure als der Base vollkommen vernichtet werden, weshalb diese Salze von den älteren Chemikern Neutralsalze genannt wurden.

Einige der Alkalien, die alkalischen Erden und die Thonerde bilden, in Verbindung mit Kieselsäure, und weniger häufig mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, die Hauptmasse unseres Erdballes, so weit wir bis jetzt im Stande gewesen sind, die Beschaffenheit der festen äuſseren Rinde desselben zu erforschen.

Da die Alkalien und Erden lange vor Entdeckung ihrer metallischen Radikale bekannt waren und Namen erhalten hatten, so leitete man die Namen der letzteren von dem lateinischen Namen des Alkali's oder der Erde ab, welchen man die Endigung *ium* anhing. Einige Chemiker haben geglaubt, man müsse, um recht consequent zu sein, die alten Namen der Alkalien und Erden nach dem neuen Namen des Metalles auf die Art ändern, daſs man statt Kali Kaliumoxyd, statt Kalkerde Calciumoxyd sagen solle; indeſs kann man dabei argwöhnen, daſs hierbei weniger ein Bestreben nach strenger Consequenz zum Grunde liege, als vielmehr die Sucht, in Ermangelung anderer Mittel, durch neue Wörter Aufsehen zu erregen. Es wäre gewiſs ebenfalls prinzipgemäſs, Wasserstoffoxyd statt Wasser zu sagen; so weit indessen hat es keiner versucht, diese unnütze Consequenz zu treiben. Daſs die Alkalien und Erden ihre Namen behalten, halte ich, noch auſserdem, daſs sie wohl bekannt, kürzer

und keiner Zweideutigkeit unterworfen sind, auch deshalb für ganz recht, weil sie, ihren Eigenschaften nach, von den Oxyden der übrigen Metalle bestimmt charakterisirte Körper bilden, und die meisten von ihnen bei der theoretischen und praktischen Abhandlung der Chemie eine gröſsere Rolle spielen, als die Metalle und Metalloxyde der anderen Abtheilungen.

1. Kalium. (*Potassium.*)

Humphry Davy, dessen groſse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit hatte anzuführen, entdeckte zu Ende des Jahres 1807, daſs wenn, mit etwas Wasser angefeuchtetes, Kalihydrat auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule, mit Platten von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, steht, und vom negativen Pol ein Platindrath auf das Kali geführt wird, man um die Spitze dieses Drathes eine Menge kleiner, Quecksilber ähnlicher Metallkugeln sich bilden sieht, welche sich mitunter entzünden und verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind das metallische Radikal des Kali's, das Kalium.

Leichter und in gröſserer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und dasselbe mit einer sehr concentrirten Lauge von kaustischem Kali übergieſst, worin sich noch einige Stücke ungelöstes Kali befinden. Die chemische Verwandtschaft des Kaliums zum Quecksilber wirkt hierbei so kräftig, daſs das letztere abgeschieden wird, selbst bei Säulen von 20 Plattenpaaren, von 1½ Zoll Durchmesser. Das Quecksilber wird allmählich schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende Metall-Krystalle, wie es scheint von cubischer Gestalt, welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muſs von Gold oder Platin sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch die Ungele-

genheit, daſs das Radikal des Kali's nicht rein erhalten, sondern mit Quecksilber verbunden wird, welche Verbindung wir Amalgam nennen, und welche, selbst wenn sie fest ist, nur eine sehr geringe Menge Kalium enthält.

Gröſsere Mengen Kalium erhält man, ohne Einwirkung von Elektricität, wenn Kalihydrat in starker Weiſsglühhitze mit Eisen zusammengeschmolzen wird. Diese Methode ist von Gay-Lussac und Thénard aufgefunden worden.

Thénard beschreibt diese Operation folgendermaaſsen: Man nimmt ein Flintenrohr, welches inwendig rein gescheuert, und dann wohl getrocknet wird. Hierauf wird es zuerst bei C′ (Tab. V. Fig. 1.), und dann bei B′ zum Glühen erhitzt, um es auf die Art krümmen zu können, wie die Figur zeigt *). Hierauf überzieht man dasselbe auſsen von B″ bis C″ mit einem Lutum aus 5 Th. Sand und 1 Th. feuerfestem Thon, ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll dick. Man läſst diesen Beschlag im Schatten in 5 bis 6 Tagen trocknen, und wenn er Risse bekommen hat, so füllt man sie mit neuem Lutum aus. Zuletzt läſst man ihn in der Sonne oder in der Wärme trocknen. Hierauf füllt man das Rohr von C′ bis B′ mit Eisendrehspähnen oder mit spiralförmig gewundenem Stahldrath, in Stücken von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, legt dann dasselbe, wie man auf Tab. V. Fig. 2. sieht, in einen Ofen oder eine Esse, worin es mit Ziegelsteinstücken und solchem Thonlutum befestigt wird, woraus der Beschlag besteht. Nun füllt man es von B′ bis A′ mit kleinen Stücken von Kalihydrat an. In die obere Oeffnung A des Flintenlaufes paſst man eine niederwärts gebogene Glasröhre, deren Oeffnung durch ein darunter gestelltes kleines Gefäſs mit Quecksilber, M, verschlossen wird. An die untere Oeffnung paſst man eine kleine Vorlage von Kupfer an, GG′ HH′, Fig. 1. und 2., welche

*) Dieſs kann auch kalt geschehen, wenn man den Flintenlauf mit geschmolzenem Blei vollgieſst, und ihn dann, nachdem es fest geworden ist, vorsichtig mittelst eines Holzstabes biegt, worauf das Blei ausgeschmolzen wird.

aus zwei Stücken besteht, die in einander eingeschmirgelt sind und mit Leichtigkeit von einander genommen werden können. Diese Vorlage wird auf eine Unterlage L gestellt, und ihre dem Rohre zugewandte Oeffnung GG′ umschliefst die Mündung der Röhre D luftdicht, während die andere Oeffnung HH′ mit einem Korke verschlossen wird, durch welchen eine nach unten gebogene Glasröhre I geht. An A′B′ vom Flintenlaufe hängt man ein halbcylindrisch gebogenes Drathgitter E′, in einem Abstande von ungefähr 1 Zoll unter dem Flintenrohre, auf. Der Ofen mufs so beschaffen sein, dafs er entweder ein Mündungs-Rohr von einem Blasebalg unter dem Gitter (was in der Figur, zur Vermeidung von Undeutlichkeit, nicht bemerkt ist), oder zwei solche auf den entgegengesetzten Seiten des Ofens, gerade in der Mitte des lutirten Theiles des Flintenrohres, aufnimmt. Es versteht sich, dafs diese beiden von einem Blasebalge ausgehen.

Man feuert nun mit einem Gemenge von glühenden und kalten Kohlen, womit der Ofen gefüllt wird. Bei B′ bringt man nasse Tücher an, um zu verhindern, dafs das Rohr daselbst so heifs werde, dafs das Kalihydrat zu schmelzen anfängt. Sobald der Flintenlauf voll aufglüht, fängt man mit dem Blasebalg zu Blasen an, und unterhält das Feuer so, dafs die Hitze so stark wie möglich werde. Man nimmt dann die nassen Tücher von B′ weg und schmilzt das Hydrat in B′B″ dadurch, dafs man in das darunter hängende Gitter allmählich mehr und mehr glühende Kohlen legt. Das Hydrat schmilzt nun, fliefst nach B hinunter, und kommt daselbst mit dem stark erhitzten Eisen in Berührung, welches sich einem Theile nach auf Kosten des Wassers im Hydrate und einem Theile nach auf Kosten des Kali's oxydirt, wodurch zugleich Wasserstoffgas und Dämpfe von Kalium gebildet werden, welche durch die untere Oeffnung des Rohres in die Kupfer-Vorlage geführt werden. Das Kalium wird sowohl in dem unteren Theile CD des Flintenrohres, aus welchem es geschmolzen in die Vorlage ausfliefst, als auch in letzterer selbst condensirt. Das Wasserstoffgas ent-

weicht durch die Röhre I. Bisweilen ist es rauchicht durch nicht condensirtes Kalium, und dann entzündet es sich bisweilen an der Luft. Die Ursache, warum das Eisen das Kalium reducirt, scheint die zu sein, daſs sich eine Verbindung von Kali mit Eisenoxydul erzeugt, zu dessen Bildung das Wasser des Hydrats keine hinreichende Menge Sauerstoff liefern kann, und wozu also auch ein Theil des Kali's den seinigen abgeben muſs. Man muſs deshalb zu dieser Operation ein solches Hydrat anwenden, welches kurz zuvor in einem wohlbedeckten Tiegel in glühendem Fluſs geschmolzen worden war, weil eine sehr geringe Menge Wasser, welche durch's Glühen verjagt werden konnte, hinreichend ist, alle Hervorbringung von Kalium zu verhindern, so daſs man nur Wasserstoffgas erhält.

Um diese Operation leiten zu können, muſs man beständig auf die Gasentwickelung aufmerksam sein. Ist das Gas rauchicht, so wird zu viel Hydrat auf einmal hinunter geschmolzen, und dann geht die Operation zu heftig. Fängt die Gasentwickelung an sehr langsam zu werden, welches man leicht erkennt, wenn die Oeffnung der Röhre I unter Steinöl getaucht wird, so ist das Hydrat von B′B″ weggeschmolzen; man legt dann unter B″B‴ glühende Kohlen und fährt fort. Die Operation ist beendigt, wenn die Hitze endlich von B‴ bis A′ gewirkt hat, das Hydrat auch von da abgeflossen ist und die Gasentwickelung in Folge davon aufgehört hat. Man verschlieſst dann mit einem passenden Kork und Lutum die Oeffnungen A und I, nimmt den Flintenlauf aus dem Feuer und läſst ihn erkalten. Man findet dann alles Kalium in der Vorlage GG′HH′ angesammelt. Man nimmt GG′ und HH′ auseinander, und nimmt das Kalium mittelst eines gebogenen, zuvor in destillirtes Steinöl getauchten, Eisenstabes heraus, worauf es auf die Art, wie ich unten angeben werde, aufbewahrt wird.

Bei dieser Operation geschieht es bisweilen, daſs die Gasentwickelung durch I aufhört und dafür oben durch die Röhre A statt findet. Dieſs zeigt an, daſs der Apparat

auf dem anderen Wege verstopft ist, welches daher rührt, daſs die Hitze so schwach war, daſs unzersetztes Kalihydrat durch das Eisen hindurchfloſs und erstarrte. Man legt dann um den Theil C″ vom Flintenrohre etwas Feuer, um das Hydrat zu schmelzen; glückt dieſs aber nicht, so muſs die Operation abgebrochen werden. Eben so ereignet es sich bisweilen, daſs sich durch keine der Röhren Gas entwickelt; dann ist der Beschlag geschmolzen oder abgesprungen, und das Flintenrohr, welches in unmittelbarer Berührung mit Kohle zu Guſseisen schmilzt, hat ein Loch bekommen, so daſs sowohl Kalium als Wasserstoffgas auf diesem Wege entweichen. Die Operation muſs dann abgebrochen werden und ist nun völlig verunglückt.

Man erhält auf diese Art ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Hydrats an Kalium. Das übrige, welches ungefähr $\frac{2}{3}$ vom ganzen Kalium-Gehalte beträgt, bleibt in Verbindung mit dem Eisenoxydul. Diese Verbindung sitzt in dem Flintenlaufe fest an und läſst sich nur mit Schwierigkeit herausarbeiten, weil es von Wasser gar nicht oder nur sehr schwierig aufgelöst und angegriffen wird. Ihre chemische Natur ist noch nicht so ausgemittelt worden, wie sie es verdiente, und sie scheint eine bestimmte chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Kali in einem solchen Verhältnisse zu sein, daſs das Eisenoxydul 2mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Hieraus muſs auch folgen, daſs nur $\frac{1}{3}$ von dem im Hydrate enthaltenen Kalium reducirt werden kann, welches 23 Procent vom Gewichte des Hydrats beträgt. Man muſs bei diesem Versuche das Eisen im Ueberschuſs, und davon wenigstens 3mal so viel als Hydrat anwenden. Um aller üblen Wirkung von Oxyd auf der inneren Seite des Rohres und auf dem eingelegten Eisen zuvorzukommen, kann man, nachdem das Rohr zum Glühen erhitzt ist, Wasserstoffgas hindurchstreichen lassen, welches zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen ist, und dann das Hydrat einbringen, nachdem man in der Röhre I kein Wasser mehr sich absetzen sieht. Das Wasserstoffgas

reducirt dann alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen, und das dadurch gebildete Wasser wird durch das Wasserstoffgas weggeführt.

Eine andere Methode ist von Curadeau erfunden worden. Man bringt in einen, an dem einen Ende verschlossenen Pistolenlauf, nachdem er zuvor mit einem feuerfesten Beschlag versehen ist, mit Kohle und etwas Oel vermischtes gewöhnliches kohlensaures Kali oder solches kohlenhaltiges, kohlensaures Kali, welches durch Glühen von Weinstein erhalten wird, und erhitzt dann das Rohr in einer Schmiedeesse bis zum Weifsglühen und bis sich in demselben lebhaft grüne Dämpfe zu zeigen anfangen. Man führt dann polirte Eisenstäbe hinein, bis in einen Abstand von einigen Linien von der glühenden Masse, hält sie einige Augenblicke darin und zieht sie dann schnell heraus, worauf man sie mit kleinen Kugeln von ansublimirten Kalium besetzt findet, welche dann sogleich unter Steinöl abgestrichen werden. Auf diese Weise gewinnt man aber nur sehr wenig Kalium.

Brunner hat hierauf diese Methode so verbessert, dafs man sich derselben mit geringeren Kosten zur Gewinnung von gröfseren Mengen Kaliums, als durch die vorher erwähnte Methode mit Eisen erhalten wird, bedienen kann. Man bringt in eine Retorte von Schmiedeeisen verkohlten Weinstein (ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali, und durch die Zerstörung der Weinsäure entstandener Kohle), vermischt mit $\frac{1}{14}$ vom Gewichte des Weinsteins Holzkohle, um durch letztere zu verhindern, dafs die Masse nicht in Flufs komme, in welchem Falle sie leicht übersteigt, in dem Halse der Retorte erstarrt und ihn so verstopft. Die Retorte wird dann in einem guten Zugofen zum Glühen gebracht, und die Mündung des fast senkrecht stehenden Retortenhalses unter Steinöl in ein passendes Gefäfs geführt. Es entwikkelt sich dabei eine grofse Menge Gas, und zugleich setzt sich Kalium im Retortenhalse ab oder tropft in das Steinöl herunter. Nach Brunners Angabe giebt der Weinstein auf diese Art 3 Procent seines Gewichtes Kalium.

Am besten bedient man sich zu dieser Operation solcher Gefäſse von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber in Handel kommt, welche man zuvor wohl durchglühen muſs, um alles noch darin versteckte Quecksilber auszujagen, da sich dieses oft nur dadurch vollkommen wegschaffen läſst, daſs man seine Dämpfe mittelst eines Handblasebalgs aus dem glühenden Gefäſse austreibt. Man füllt dasselbe dann mit einer Masse, welche durch Verkohlen von rohem Weinstein oder durch Abbrennen eines Gemenges von 2 bis 3 Th. rohem Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten wird, und welcher man noch $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes Kohlenpulver zusetzt. Die Oeffnung des eisernen Gefäſses ist mit Schraubengängen versehen, zu welchen man entsprechende an dem einen Ende eines 6—8 Zoll langen Stückes Flintenlauf schneiden läſst, welches dann das Ableitungsrohr bildet; es ist jedoch nicht nothwendig, daſs dasselbe auf diese Art eingeschraubt sei, es ist schon hinreichend, dasselbe durch Einschmirgeln wohl einzupassen. Das Gefäſs wird dann, mit dem hintersten Ende auf einem untenstehenden Steine ruhend, ganz horizontal in einen Windofen gelegt, so wie es auf Tab. V. Fig. 3. angedeutet ist, wo A das mit der Kali-Masse gefüllte Eisengefäſs, und B die Unterlage von einem feuerfesten Backstein ist, wovon ersteres getragen wird; auch ist es sehr vortheilhaft, wenn man durch ein, zwischen dem Boden des Gefäſses und der Ofenmauer angebrachtes Stück Backstein, das Gefäſs so befestigen kann, daſs es während der Operation nicht so leicht aus seiner Lage gebracht werden kann. Sobald alle Feuchtigkeit ausgetrieben und die Masse in schwaches Glühen gekommen ist, schraubt man das Rohr C an, für welches im Ofen eine passende Oeffnung gelassen ist. Sollte die Schraube nicht ohnehin luftdicht schlieſsen, so bestreicht man sie auſsen mit etwas Thonkitt. Das Leitungsrohr C darf nicht länger sein, als nöthig ist, um durch die Wand des Ofens zu gehen, und um dann in die Mündung einer Vorlage einzupassen *). Sobald sich aus der im Gefäſse

*) Es ist nothwendig, daſs, gerade damit das Rohr so kurz als möglich sei, hier die Wand des Ofens dünner als anderswo ge-

glühenden Masse grüne Dämpfe zu entwickeln anfangen, so ist diefs ein Zeichen, dafs die Reduction anfängt, und nun legt man eine Vorlage, Fig. 4., an, welche aus zwei Theilen besteht und aus Kupferblech verfertigt ist. D ist der obere Theil, ein dünnes Parallelepipedum von ungefähr 10 Zoll Höhe und 5—6 Zoll Breite in der einen, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Breite in der anderen Richtung, und unten offen. Zunächst an der einen Seite, a, ist es inwendig durch eine Scheidewand bis $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in zwei Abtheilungen getheilt, womit bezweckt wird, den Weg des Gases zu verlängern und dasselbe abwärts zu leiten. Auf jeder seiner schmäleren, gegenüberstehenden Seiten hat es oben eine kurze offene Röhre, von welcher die eine d bestimmt ist, die Mündung des Rohres vom Reductionsgefäfse aufzunehmen, und also genau danach gemacht sein mufs. In die andere wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein dünner Eisenstab ee geht, für welchen ebenfalls ein Loch in der Scheidewand bb in der Vorlage vorhanden ist; der Zweck dieses Eisenstabes ist, in das Ableitungsrohr eingebracht zu werden, um dasselbe offen zu erhalten. Fig. 5. zeigt dasselbe parallelepipedische Gefäfs, von der schmäleren Seite gesehen, um zu zeigen, wie durch eine in die breitere Seite desselben eingelöthete kleine Röhre dem Gase ein Ausweg gelassen ist. In diese Röhre wird nämlich durch einen Kork eine etwas weite, nach unten gebogene, Glasröhre angebracht, so dafs sie nach Willkühr unter ein mit Steinöl gefülltes Gefäfs G getaucht werden kann. E ist ein anderes parallepipedisches Gefäfs von Kupferblech, in welches D genau hineinpafst, so dafs es bis auf den Boden hineingeschoben werden kann. In dieses Gefäfs giefst man einige Zoll hoch Steinöl. Die Fuge bei d wird mit Leinölkitt dicht gemacht, welchen Kitt man ebenfalls in die Fuge zwischen D und E streichen kann, um zu verhindern, dafs hier Wasser hinein, oder Steinöl heraustrete. E wird in

---

macht werde, welches man am besten dadurch bewirkt, dafs man in diese vordere Wand des Ofens ein Stück dickes Eisenblech oder ein Stück eines grofsen Graphittiegels einsetzt.

ein anderes Gefäſs F gestellt, gefüllt mit kaltem Wasser, welches öfters erneuert oder durch Eis abgekühlt wird. Fig. 3. zeigt den zusammengesetzten Apparat von der vordern Seite, und Fig. 5. von neben angesehen. Auch bei dieser Operation muſs man auf die Gasentwickelung aufmerksam sein, denn so wie sie aufhört, so ist dieſs ein Beweis, daſs sich das Rohr vom Reductionsgefäſs verstopft. Um dasselbe zu öffnen, hat man den Eisenstab ee, welcher sich an dem in dem Apparate befindlichen Ende mit einem ordentlichen Bohrer mit scharfen Kanten endigt, so daſs man damit, sobald die Gasentwickelung abzunehmen anfängt, in die Röhre hineinbohren kann. Man muſs dabei auf dem Eisenstabe ein Zeichen haben, um zu wissen, wie weit die Spitze in den Apparat hineinreicht.

Der chemische Prozeſs, wodurch das Kali bei dieser Operation reducirt wird, ist sehr complicirt und noch nicht hinreichend ausgemittelt. Der geringste Theil Kalium wird metallisch hergestellt, ein nicht unbedeutender Theil davon wird in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt, welche zugleich mit dem Kalium übergeht und die Ursache der festen Verstopfung in dem Rohre ist. Ihre Menge ist nicht bei jeder Operation gleich groſs, und sie scheint sich mit der Menge des zugesetzten Kohlenpulvers zu verändern. Hat der Eisenstab keine schneidende Bohrkanten am Ende, so verstopft sich das Rohr bald vollkommen. Man muſs dann das Feuer wegnehmen, wozu man den Ofen so eingerichtet hat, daſs die den Rost bildenden Eisenstäbe schnell und auf einmal weggenommen werden können, mit Ausnahme der beiden mittleren, auf welchen der Apparat ruht. Die Kohlen fallen dann auf einmal hinunter in den Aschenraum. Sobald das Gefäſs etwas abgekühlt ist, wird die Vorlage weggenommen und das Rohr mit einem starken, in Steinöl getauchten Bohrer ausgebohrt. Man muſs sich hüten, bei diesem Ausbohren keine Feuchtigkeit zu der Masse kommen zu lassen, wodurch bisweilen sehr starke Explosionen entstehen, welche einen Theil der brennenden Masse

umherwerfen, und selbst den Bohrer aus der Hand des Bohrenden schleudern können, welcher sich dabei leicht die Hände verbrennt. Ist das Rohr geöffnet, so setzt man den Rost wieder ein, kittet die Vorlage an und setzt die Operation wieder fort.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, ohne daſs das Rohr verstopft ist, so ist die Operation beendigt. Das Reductionsgefäſs ist dann leer, oder enthält nur einen Ueberschuſs von Kohle oder von kohlensaurem Kali, nebst solchen Salzen, welche in diesem Falle nicht verändert werden, wie Schwefelkalium, Cyankalium und Chlorkalium. In der Vorlage im Steinöl liegt das Kalium angesammelt. War die Operation gut gegangen, so ist das meiste metallisch, in bleigrauen, gröſseren und kleineren Kugeln und rundlichen Massen. Zwischen diesen liegt eine zum Theil pulvrige, zum Theil in Massen zusammengebackene, durch das Ausbohren des verstopften Rohres herausgebrachte Materie.

Das meiste Kalium aus dem Weinstein und dem Salpeter entweicht mit dem Gase in einer noch nicht bekannten Verbindung. Diese gasförmige Verbindung brennt mit einer weiſsen, mit Roth gemischten Flamme von wiedererzeugtem Kali. Aus dem Gase setzt sich eine weiſse, graue oder bisweilen schwarze Materie ab, welche an der Luft grün wird und sich entzündet, welche mit Wasser roth wird, und deren ich später ausführlicher erwähnen werde. Daſs diese Operation dessen ungeachtet so vortheilhaft ist, kommt daher, daſs das Material so wenig kostet, und daſs sie so sehr im Groſsen ausgeführt werden kann, daſs man auf einmal 4 bis 5 Unzen Kalium erhalten kann.

Das so dargestellte Kalium hält indeſs chemisch gebundene Kohle, wovon es durch Destillation entweder aus einer Eisenretorte oder, in Ermangelung derselben, aus einer Glas- oder Porzellanretorte befreit werden muſs. Die Oeffnung des Retortenhalses taucht unter Steinöl, so daſs das überdestillirende Kalium, ohne die Luft zu berühren, sogleich in dasselbe hineinfalle. Destillirt man

in Glas, so geht immer etwas Kalium zuletzt verloren, weil die Retorte keine solche Hitze aushält, welche zur Austreibung der letzten Antheile nöthig ist. In der Retorte bleibt eine schwarze, aus Kalium haltender Kohle bestehende Masse zurück. Auch jene schwarze, spröde Masse, womit sich das Rohr verstopſt, und welche sich bisweilen auch in der Vorlage, ohne alles reine Kalium, in groſser Menge vorfindet, liefert durch Destillation eine bedeutende Menge Kalium.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es noch flüssiger, und bei + 55° ist es völlig flieſsend, so daſs mehrere einzelne geschmolzene Kugeln sich zu einer gröſseren vereinigen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber, bei 0° ist es spröde und hat krystallinischen Bruch. Bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur fängt es an zu kochen, verflüchtigt sich, indem es sich in ein schön grünes Gas verwandelt, welches sich an kalte Körper wieder in Tropfen condensirt. Das spec. Gewicht des reinsten Kaliums ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird es allmählich ohne Feuererscheinung oxydirt. Bis zu einer, zu seiner Verflüchtigung hinlänglichen Temperatur erhitzt, entzündet es sich und brennt mit groſser Heftigkeit. Es läſst sich auch durch den elektrischen Funken entzünden. Es hat von allen bekannten Körpern die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es ist daher auch schwer aufzubewahren, ohne eine Oxydation zu erleiden. Bei erhöhter Temperatur reducirt es alle bekannte oxydirte Körper. Hinlänglich erhitzt, entzündet es sich und brennt in allen sauerstoffhaltigen Gasarten, wie z. B. im Stickstoffoxydgas, Stickstoffoxydulgas, kohlensauren Gas, Kohlenoxydgas u. s. w. Auch in Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas u. a. kann es entzündet werden und brennen. Die gewöhnliche Art, Kalium aufzubewahren, ist, dasselbe in verstopften Flaschen unter Steinöl zu legen *).

*) Wenn das Kalium auf der Oberfläche sehr unrein ist, so bringt man es in eine weite, unten ausgezogene und verstopfte, mit

Diese Art von Aufbewahrung hat die Unbequemlichkeit, daſs es nachher schwer hält, das Kalium vom Oele zu befreien. Es hält sich indeſs darin sehr wohl, und ich besitze Stücke, welche seit 8 Jahren auf diese Weise aufbewahrt sind. Das Oel verdickt sich und bildet mit dem, bei dem öfteren Oeffnen der Flasche durch den Sauerstoff der Luft gebildeten Kali eine braune, seifenartige Masse, welche das Metall umgiebt.

Wird Kalium in Wasserstoffgas erhitzt, so vermindert sich des letzteren Volum, es erhält die Eigenschaft, so lange es noch warm ist, sich an der Luft zu entzünden; bei der Abkühlung aber condensirt sich das Kalium wieder und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht chemisch mit dem Wasserstoff verbunden zu sein, wie mehrere Chemiker anzunehmen scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, daſs Kalium, bis zu einer gewissen, noch nicht zur Glühhitze reichenden Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, dieses absorbire, und sich in eine graue, pulverige Masse verwandele, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen läſst, während sich das Kalium amalgamirt, und welche, in Wasser geworfen, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas ausgiebt, als Kalium, welches kein Wasserstoffgas absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in Sauerstoffgas als in der Luft. Sementini behauptet, das bei der Darstellung des Kaliums sich entwickelnde Wasserstoffgas enthalte chemisch gebundenes Kalium, auch nachdem sich nach einigen Stunden Kalium daraus abgesetzt habe, und liefere beim Verbrennen ein alkalisches Wasser.

Kommt Kalium mit Wasser in Berührung, so entzündet es sich und brennt mit rothem Feuer. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so fährt es darauf als rothe Feuerkugel umher und hinterläſst, beim Verlöschen der Flamme, eine kleine, klare Kugel, welche mit prasselndem Geräusche verschwindet. Dieſs ist geschmolzenes Kali, wel-

---

Steinöl gefüllte Röhre, welche dann bis zu $+60°$ erhitzt wird; man öffnet dann die Spitze unter Steinöl und preſst mit einem passenden, aus trockenem, in Steinöl getauchtem Werg verfertigten Stempel das Kalium in Steinöl aus.

ches durch die bei der Verbindung mit Wasser entwikkelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Wird Kalium auf Eis geworfen, so entzündet es sich ebenfalls und fährt dabei hin und her. Auf einem mit Rhabarber oder Curcuma bestrichenen feuchten Papiere geschieht dasselbe, und der Weg der Kugel wird durch einen braunen Strich durch die Reaction des Alkali's bezeichnet. Die Flamme bei dieser Verbrennung ist fast nur allein Wasserstoffgas, indem das Kalium auf Kosten des Wassers verbrennt.

Wirft man Kalium auf Quecksilber, dessen Oberfläche feucht, z. B. angehaucht, ist, so zieht sich der feuchte Beschlag sogleich zurück, und das Quecksilber wird in weitem Abstande vom Kalium rein. Dieses wird in einer drehenden Bewegung unaufhörlich auf der Oberfläche des Metalles herumgeführt und ohne Feuererscheinung in Kalihydrat verwandelt. Je kleiner die Kugel wird, um so mehr geht die Anlaufung auf dem Quecksilber zurück, so daſs es sich zuletzt innerhalb eines sehr kleinen Kreises bewegt, und in dem Augenblick, als die letzte Spur von Kalium verschwindet, ist die Oberfläche des Quecksilbers mit einer dünnen Lage von Kalihydrat überzogen, in Wasser gelöst, welches es aus der Luft angezogen hat. Die Bewegung des Kaliums scheint eine Folge der Oxydation durch die Feuchtigkeit zu sein.

Das Kalium hat 3 Oxyde, das Suboxyd, das Alkali und das Superoxyd.

1) Das Suboxyd wird erhalten, wenn Kalium in Luft erhitzt wird, welche nicht Sauerstoff genug enthält, um es in Kali zu verwandeln, oder wenn 1 Th. Kalium mit $1\frac{1}{5}$ Kalihydrat in einer Temperatur erhitzt wird, welche nicht $+300°$ übersteigen darf. Auch erhält man es mit Kiesel vermischt, wenn Kalium in Glasgefäſsen erhitzt wird, wobei die Bestandtheile des Glases, das Kali und die Kieselsäure, zersetzt werden. So lange das Suboxyd heiſs ist, hat es eine graurothe Farbe, nach dem Erkalten aber ist es grau. An der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht, oft schon bei $+20°$ bis $25°$, und immer unter der Glühhitze, und verbrennt zu Kalium-

super-

superoxyd. Es oxydirt sich auf Kosten von Wasser ohne Feuer mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu Kali. Im luftleeren Raum auf Platin oder Eisen erhitzt, wird es in der Weiſsglühhitze in sich verflüchtigendes Kalium und in zurückbleibendes Kali zersetzt. Seine genaue Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt, aber man vermuthet, daſs das Kalium darin mit halb so viel Sauerstoff wie im Kali verbunden ist.

2) Das Alkali Kali. Dieses kommt in der Natur vor, theils als ein Bestandtheil von Mineralien und theils in organischen Körpern. Es ist am Allgemeinsten von allen Mineralien im Feldspath und im Glimmer enthalten, von welchen ersterer $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Kali, und letzterer verschieden, gewöhnlich gegen $\frac{1}{12}$, davon enthält. Die gewöhnlichste Art, dasselbe zu erhalten, ist indeſs aus der Asche von Pflanzen, z. B. aus der Asche derjenigen, welche in unseren Feuerstätten verbrannt werden, aus welcher es im Groſsen bereitet wird, und unter dem Namen Pottasche in Handel kommt. Daher rührt es, daſs man in Frankreich und England das reine Alkali *Potasse* und das Metall *Potassium* nennt. Der Name Kali, dessen wir uns bedienen, ist arabisch und wurde von den arabischen Gelehrten, so wie jetzt, mit seinem definitiven Artikel *al (al Kali)* für alle Alkalien gebraucht, welche sie indeſs für einen und denselben Körper hielten. Wir haben das Wort Kali gewählt, um einen besonderen Namen für das reine Alkali zu haben, und um dasselbe nicht durch den Namen Pottasche, welcher eine Zeit lang gebraucht wurde, mit der Handelswaare Pottasche zu verwechseln. Man nannte das Kali auch ehemals vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile*, aber nachdem Klaproth dasselbe in Mineralien entdeckt hatte, fand man bald, daſs dasselbe allgemeiner im Mineralreiche vorkomme, als Natron, welches damals Minerallaugensalz, *Alkali minerale*, genannt wurde, und seitdem hat man diesen Namen gänzlich verworfen.

Das Kali kommt so selten frei von aller Verbindung

vor, daſs es schwer ist, sich dasselbe rein zu verschaffen. Die gewöhnlichste Gestalt, unter welcher wir es kennen, ist das Hydrat, in welchem es also schon mit Wasser verbunden ist.

Wasserfreies Kali kann nur durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trockenen Sauerstoffgases erhalten werden, als zur Bildung des Alkali's erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlaſst die Entstehung von Suboxyd oder von Superoxyd. Es kann auch erhalten werden, wenn 1 Th. Kalium mit 1,4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei das Wasser des Hydrats zersetzt, Wasserstoffgas entwikkelt und 2,3 Th. wasserfreies Kali gebildet wird. Dasselbe ist weiſs, etwas in's Graue ziehend, es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Die geschmolzene Masse ist hart, von muschlichem Bruche und von gröſserem specifischen Gewichte, als das Hydrat. Es verbindet sich mit Wasser mit der äuſsersten Heftigkeit, und waren beide in richtigem Verhältnisse angewandt, so geräth dabei das neugebildete Hydrat in glühenden Fluſs. Das Kali besteht aus 83,05 Kalium und 16,95 Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 20,412 Th. Sauerstoff auf.

Das Kalihydrat wird in allen Fällen erhalten, wo man sich Kali durch Abscheidung aus anderen Verbindungen zu verschaffen versucht. Ich will hier in der Kürze durchgehen, wie dasselbe, von dem ersten Material, dem Holze, an, gewonnen wird.

Man erhält das Kali aus der Asche der meisten Pflanzen, wenn man sie mit Wasser auslaugt. In mehreren holzreichen Ländern, wie in Schweden, Polen, Ruſsland und Nordamerika, wird es fabrikmäſsig bereitet. Man verbrennt eine groſse Portion Holz zu Asche, und laugt diese erst mit kaltem, dann mit kochendheiſsem Wasser aus, wo das Wasser das Kali zugleich mit den übrigen Salzen der Asche auflöst und die Erden zurückläſst. Die Auflösungen werden zur Trockenheit abgedunstet und geben ein schwarzes Salz, welches nachher weiſs ge-

brannt wird, und unter dem Namen **calcinirte Pottasche** in den Handel kommt.

Die Pottasche enthält kein reines Kali, sondern dieses ist darin theils mit Kohlensäure gesättiget, theils mit Kieselsäure verbunden und mit den Salzen der Asche gemengt, welche hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und zuweilen aus etwas kohlensaurem Natron bestehen *). —

Um die Pottasche einigermaſsen rein zu erhalten, löst man sie in kochendem Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dunstet sie bis zur Krystallisation ab. Dabei setzen

---

*) Auſser diesen Unreinigkeiten, welche die Pottasche bei ihrer Bereitung aufnimmt, wird sie oft absichtlich noch mit anderen vermengt. Nicht selten findet man sie mit Mehl gemengt oder mit Sand zusammengeschmolzen. Da sie zu so manchem häuslichen und Fabrik-Bedarf angewandt wird, so ist es wichtig, sie prüfen zu können. Das Mehl bleibt beim Auflösen der Pottasche im Wasser zurück und ist leicht zu entdecken; eben so ist es zum Theil mit dem Sande. Die Kieselerde hingegen und die fremden Salze, womit sie verunreiniget sein kann, z. B. Kochsalz, werden im Wasser aufgelöst. Um zu entdecken, wieviel Kali in der Auflösung ist, wiegt man 100 Theile Pottasche ab und löst sie in hinreichendem kochenden Wasser auf. Die Lösung wird durch Papier geseiht und der aufgelöste Rückstand (Kieselsäure und Sand) mit warmen Wasser ganz ausgewaschen. Das Durchgeseihte wird bis zur Hälfte abgedunstet und mit Schwefelsäure gemengt. Zu diesem Behuf nimmt man eine Säure von 1,85 specifischem Gewichte, und verdünnt sie genau mit 19 gleichen Gewichtstheilen Wasser. Ein Theil dieser Säure wird abgewogen und in kleinen Portionen nach und nach der Auflösung zugesetzt, und dabei genau in Acht genommen, wenn das Alkali gesättiget ist. Um dabei recht sicher zu gehen, kann man die alkalische Flüssigkeit mit Lackmustinktur mengen, das Gemenge bis zum Kochen erhitzen, und dann den Versuch bei der Siedehitze vornehmen. Man läſst nach jedesmaligem Zusetzen von Säure das Gemenge einige Minuten kochen, um die Kohlensäure auszutreiben, und so lange dann die Flüssigkeit im Kochen ihre blaue Farbe wieder annimmt, so lange ist sie noch nicht gesättiget. Ist so viel Säure zugetzt worden, daſs sie zu reagiren anfängt, so wiegt man den Rückstand derselben, um zu wissen, wie viel davon aufgegangen ist. 100 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte, d. h. also 2000 Theile der verdünnten, entsprechen 95 Theilen des reinen ätzenden Kali. Wenn eine käufliche Pottasche Feuchtigkeit enthält, so bestimmt man deren Menge dadurch, daſs man die Pottasche glühet und vor und nach dem Glühen wiegt.

sich die fremden Salze ab, und wenn nach wiederholter Abdunstung nichts mehr anschiefst, so wird die rückständige Lauge in einer reinen Eisenpfanne bis zur Trockne abgedunstet. Schneller, aber mit mehrerem Abgange, kann man die Pottasche reinigen, wenn man sie mit gleichen Theilen kalten Regenwassers übergiefst, ein Paar Tage lang zuweilen damit umrührt, und endlich die Lösung von dem Ungelösten durch Leinwand abseiht und bis zur Trockenheit abdunstet. So reiniget man sie in Apotheken; doch wird sie dadurch nicht von allen fremden Salzen gänzlich befreit, behält auch ihren ganzen Kieselsäuregehalt.

Will man ein ganz reines Kali zum chemischen Behufe haben, so mufs man sich es auf andere Weise verschaffen. Man mengt ganz genau 2 Theile saures weinsaures Kali *(Cremor tartari)* mit 1 Theile gut gereinigten salpetersauren Kali (Salpeter) und verbrennt dieses Gemenge in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, dafs man die Pfanne erst erhitzt, bis ihr Boden gelinde glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hinein bringt und eine nach der anderen abbrennen läfst. Die Weinsäure, welche aufser dem Sauerstoff noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, verbrennt auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure, wobei beide Säuren sich einander gegenseitig zerstören, und das Kali, womit sie vereiniget waren, zurückbleibt, jedoch mit einem Theile der Kohle der Weinsäure gemengt. Man kann auch den Cremor tartari für sich brennen, bis die Masse weifs wird, und erhält dadurch ein eben so reines Kali, bei welchem man aufserdem vor dem Kochsalze sicher ist, welches dem gereinigten Salpeter oft anhängt. Dieses Verbrennen darf aber nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali während des Brennens durch Kieselsäure oder Thonerde verunreiniget wird. Die ausgebrannte kohlige Masse wird mit Wasser übergossen, die Auflösung filtrirt und dann in einem silbernen oder eisernen Gefäfse abgedampft.

Das Kali ist nun zwar frei von anderen fremden

Salzbasen, aber es ist noch im mit Kohlensäure verbundenen Zustande, und muſs nun von der Kohlensäure befreit, d. h. kausticirt werden. Dieſs geschieht auf folgende Weise: 1 Th., durch Brennen von allen anhängenden organischen Materien befreites, kohlensaures Kali wird in 6 Th. Wasser in einem blanken Eisengefäſse aufgelöst. Ist die Auflösung nicht klar, so muſs man das Unklare sich erst absetzen lassen und dann die klare Flüssigkeit abgieſsen. Abseihung ist hierbei weniger anzurathen, weil das Alkali in so concentrirtem Zustande gerne etwas von dem Papiere aufnimmt, wodurch es dann im kaustischen Zustande eine gelbe oder bräunliche Farbe erhält. Die klare Lauge wird in dem eisernen Gefäſse zum Kochen erhitzt, und während sie kocht wird nach und nach in kleinen Portionen Kalkhydrat zugesetzt, welches mit wenigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt ist. Man richtet es mit den zuzusetzenden Mengen so ein, daſs das Kochen nicht aufhört, und läſst die Lauge mit jeder Portion einige Minuten lang kochen, ehe eine neue zugesetzt wird. Das Hydrat von 1 $\frac{1}{2}$ Th. reiner Kalkerde ist mehr als hinreichend, die Kohlensäure aus 1 Th. kohlensaurem Kali wegzunehmen. Man wählt hierzu eine reine Kalkart, am liebsten weiſsen Marmor, welcher, nachdem er gebrannt ist, zuerst mit destillirtem Wasser angefeuchtet wird, so daſs er sich erhitzt und zerfällt, worauf man ihn mit mehr Wasser vermischt, bis er die Consistenz eines dünnen Breies erhält. Wenn ungefähr die Hälfte des Kalkhydrats zugesetzt ist, so nimmt man eine kleine Probe von der kochenden Flüssigkeit, höchstens einen Theelöffel voll, heraus, verdünnt sie mit etwas Wasser und filtrirt sie durch Papier, worauf man sie in eine Säure, z. B. Scheidewasser, gieſst; entsteht dann beim Umrühren der Flüssigkeit kein Aufbrausen, d. h. wird keine Kohlensäure entwickelt, so ist die Lauge hinreichend kaustisch; im entgegengesetzten Falle muſs die Operation so lange fortgesetzt werden, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr entsteht. Man muſs bei der Probe immer das Alkali zur Säure setzen, weil auf

diese Art sogleich Aufbrausen entsteht, statt daſs, wenn man umgekehrt verfährt, das kaustische Alkali zuerst ohne Aufbrausen gesättigt wird, welches erst dann bemerkbar wird, wenn man das Alkali mit Säure übersättigt.

Das Kochen muſs bei dieser Operation aus zwei Gründen beständig unterhalten werden, theils nämlich, weil der sich während des Kochens bildende kohlensaure Kalk körnig und schwer wird und leicht zu Boden sinkt, und theils weil die Masse zusammenbackt, wenn das Kochen, d. h. die durch's Kochen verursachte Bewegung, nachläſst, indem dann dasselbe schwer und stoſsweise geschieht. Setzt man allen Kalk auf einmal zu und erhitzt dann zum Kochen, so erhält man den kohlensauren Kalk in Form einer aufgequollenen Masse, welche die Lauge, wie ein Schwamm, eingesogen hat, und welche sich nur schwierig von der Lauge trennen läſst. — Wenn die Probe zeigt, daſs die Lauge vollkommen kaustisch oder von Kohlensäure frei ist, so läſst man den meisten Kalk sich beim Erkalten im Gefäſse absetzen, welches, zur Vermeidung von Luftwechsel, wohl bedeckt wird, worauf man dann die Flüssigkeit in eine Flasche abgieſst, worin man sie sich vollkommen klären läſst. Der Hals der Flasche wird wohl gereinigt und dann verschlossen.

Bei diesem Verfahren verbindet sich die gebrannte, d. h. von Kohlensäure freie, reine Kalkerde mit der Kohlensäure des Kali's, und bildet damit eine im Wasser unauflösliche Verbindung; das Kali aber bleibt in der Auflösung rein, frei von Kohlensäure und ätzend, aber im Zustande eines Hydrats zurück. Da indessen eine gröſsere Menge Kalk dazu angewendet werden muſs, als zur Sättigung der Kohlensäure des Kali's erforderlich ist, so wird ein Theil des überflüssig zugesetzten ätzenden Kalks in der Kalilauge mit aufgelöst. Doch nimmt dieselbe keine gröſsere Menge davon auf, als das Wasser für sich aufnimmt, und die Lauge wird davon gereiniget, wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange zutröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei kann es zwar geschehen, daſs man zuweilen etwas kohlensaures Kali

zuviel zusetzt; allein diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil. Hat sich die Lauge abgeklärt, so wird sie abgegossen und in einem Silbergefäſse, oder in einer Pfanne von polirtem Guſseisen, bis zur Trockenheit, oder bis zu einem beliebigen Grade von Stärke, schnell abgedunstet. Will man trockenes Kali haben, so muſs es im Silbertiegel bis zum glühenden Flusse vorsichtig erhitzt werden.

Das ätzende Kali kann noch wohlfeiler folgendermaſsen bereitet werden. Man macht gereinigte Pottasche mit gebranntem Kalk, nach der oben gegebenen Vorschrift, ätzend, und kocht die erhaltene Lauge schleunig bis zur Honigdicke ein. Hierauf übergieſst man sie mit $\frac{1}{3}$ so viel Alkohol, als die Pottasche gewogen hat, rührt das Gemenge gut um, kocht es einige Minuten, und gieſst es hierauf in eine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel. Hier theilt sich das Gemenge nach und nach in drei Schichten. Die unterste besteht aus trockenem Salze, schwefelsaurem Kali und Gyps; auf dieser ruht eine Lösung von Chlorkalium, von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali im Wasser, und zu oberst schwimmt eine braungelbe Lösung von Kalihydrat im Alkohol. Diese wird mittelst eines Hebers abgesondert und in einem silbernen oder polirten eisernen Gefäſse schnell so weit eingekocht, bis sie sich mit einer harten, kohligen Rinde bedeckt, und die darunter befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist und wie ein Oel flieſst. Die letztere wird sodann auf ein kaltes Blech ausgegossen, und erstarrt beim Abkühlen, oder sie wird in ein silbernes Gefäſs abgegossen und nachher bis zum glühenden Fluſs eingedickt. In erstem Falle enthält das Kalihydrat Krystallwasser, im letzteren Falle nicht. Das erstarrte Kali wird in einer Glasflasche mit einem gut eingeriebenen Pfropfe verwahrt. — Dieses Verfahren hat den Vortheil, daſs alle schwefelsauren Salze abgeschieden werden; dagegen aber wird vom Alkohol neben dem Hydrat auch zugleich etwas Chlorkalium mit aufgelöst, und wenn sich bei der Abdampfung die kohlige Rinde bildet, entsteht zugleich etwas Kohlensäure von zersetztem Alkohol, wodurch dieses bis

zu einem gewissen Grade durch kohlensaures Kali verunreiniget wird. Man kann dieses Verfahren auch vortheilhaft anwenden, um ein unreines oder zum Theil kohlensaures Aetz-Kali zu verbessern, welches man schon hat.

Die Verwandtschaft des Kali's zu dem Wasser, womit es das Hydrat bildet, ist so groſs, daſs dieses Wasser nicht durch Hitze kann ausgetrieben werden. Das Hydrat schmilzt, ehe es glüht, und wenn es in glühenden Fluſs gekommen ist, so verdampft es in offenen Gefäſsen, und giebt weiſse, alkalisch riechende Dämpfe. Das Wasser kann deshalb nicht anders abgeschieden werden, als durch Zusatz eines anderen oxydirten Körpers, mit welchem sich das Kali verbindet, oder durch die Einwirkung eines brennbaren Körpers, welcher den Wasserstoff ausjagt, und statt dessen mit dem Sauerstoff und dem Kali in Verbindung tritt, in welchen beiden Fällen man also das Kali mit einem anderen Oxyd verbunden erhält. In dem Kalihydrate enthalten Wasser und Kali gleichviel Sauerstoff, welches auf 100 Th. Kalihydrat 84 Theile Kali und 16 Theile Wasser beträgt. Man kann jedoch das Hydrat in fester Form mit noch mehr Wasser verbunden erhalten, welches dann als Krystallwasser betrachtet werden kann. Man erhält diese Verbindung krystallisirt, wenn eine Auflösung von Kalihydrat bis zu einem hohen Grade von Concentration abgedampft, und dann lange in einem verschlossenen Gefäſse an einem kalten Orte stehen gelassen wird. Die Menge dieses Krystallwassers ist noch nicht bestimmt.

Sowohl das krystallisirte als das geschmolzene Kalihydrat ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerflieſsen sehr schnell, selbst bei einer Temperatur von —12°. Wenn das geglühte Hydrat in Wasser aufgelöst wird, so wird Wärme entwickelt, und wenn die Menge des Wassers geringe ist, so geht jene über den Kochpunkt des Wassers. Krystallisirtes Kalihydrat entwickelt mit Schnee Kälte. — Das Kalihydrat zieht auch die Kohlensäure der Luft an. In offenen Gefäſsen zerflieſst es zuerst und ver-

wandelt sich dann in kohlensaures Kali; aber in schlecht verstopften Verwahrungsgefäſsen bedeckt es sich mit einer weiſsen, weichen Kruste, welche aus feucht gewordenem kohlensauren Kali besteht.

Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack und zerstört die Haut der Zunge augenblicklich, wenn es nur einigermaaſsen concentrirt ist. Durch organische Substanzen verunreinigt, nimmt es einen starken und unangenehmen Geruch an, denselben, welchen die gewöhnliche Lauge besitzt. Es löst thierische Stoffe, wie Haare, Seide u. dergl., so wie fette Oele, auf, und verwandelt sich mit letzteren in weiſse oder grüne Seife. Daher hat die concentrirte Lauge von ätzendem Kali den Namen Seifensiederlauge erhalten. Es löst ferner den Schwefel und verschiedene Schwefelmetalle auf. Von Säuren wird es, wie schon erwähnt, ohne Aufbrausen aufgelöst, weil es keine Kohlensäure mehr enthält. Es löst die Thonerde und im Schmelzen die Kieselsäure auf, mit welcher es Glas bildet. Man darf deshalb eine concentrirte Lauge nicht in Glasgefäſsen abdampfen, weil sie das Glas angreift und von der Kieselsäure desselben verunreinigt wird. Diese Eigenschaft geht so weit, daſs wenn man in Glasflaschen mit eingeschliffenem Pfropf Auflösungen von Kalihydrat in Wasser verwahrt, und etwas von der Auflösung zwischen den Pfropf und die matt geschliffene Fläche des Halses der Flasche kommt, das Glas hier angegriffen wird, obgleich das Kalihydrat in der Flasche selbst, wo das Glas seine durch's Schmelzen glatte Oberfläche noch hat, keine Wirkung äuſsert; es wird dabei zwischen dem Pfropf und der Flasche eine neue feste Verbindung gebildet, welche in ganz kurzer Zeit so groſse Festigkeit erlangt, daſs der Pfropf nicht wieder herausgebracht werden kann, und daſs der Hals der Flasche abgesprengt werden muſs, wenn man die darin enthaltene Auflösung gebrauchen will. Da eine Auflösung von Kalihydrat in Wasser eines von denjenigen Reagentien ist, welches bei chemischen Untersuchungen nicht entbehrt werden kann, so muſs man dieselbe immer

in Vorrath haben. Sie wird am besten auf die Art aufbewahrt, daſs, nachdem die Lauge eingegossen ist, der Pfropf und der Hals der Flasche wohl abgetrocknet, und hierauf mit etwas Talg bestrichen werden, so daſs sie dicht schlieſsen. So oft man von der Lauge gebrauchen will, wird dieselbe mit einer Pipette, d. h. mit einer engen, in der Mitte zur Kugel ausgeblasenen Glasröhre, in welche man die Lauge einsaugt, aus der Flasche herausgenommen. Die Pipette wird dann mit der Vorsicht herausgezogen, daſs nichts von der Lauge auf oder in die Mündung der Flasche komme. Wenn durch lange Aufbewahrung von Kalilauge eine Flasche angegriffen zu werden anfängt, so wird das Glas gewöhnlich voll von kleinen, kurzen Sprüngen. Wird dann die Lauge ausgegossen, so findet man die innere Fläche der Flasche matt geworden.

Es ist oft nützlich, den Gehalt von Kali in seinen Auflösungen zu wissen. Man hat daher über das specifische Gewicht dieser verschiedenen Lösungen besondere Tabellen verfertiget, von welchen folgende von Dalton der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint:

Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach p. C.	Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach p. C.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die Anwendung des Kali's in den Gewerben ist sehr ausgedehnt. In der Pharmacie wird ein mit geringerer Sorgfalt bereitetes, geschmolzenes Kalihydrat, unter dem Namen von *Lapis causticus Chirurgorum*, als Aetzmittel gebraucht, und man hat selbst verdünnte und mit schleimigen Substanzen versetzte Auflösungen von Kalihydrat

als innerliches Mittel gegen Stein und als Gegengift angewandt.

3) Das Superoxyd wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenen Chlorkalium, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt wird, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt werden würde. Nach Davy wird das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, obgleich man es nicht auf diese Weise so rein erhält; denn ein Ueberschuſs von Kalium macht es kalihaltig, und ein Ueberschuſs von Salpeter giebt einen Hinterhalt von Stickstoffoxyd. Das Kaliumsuperoxyd ist gelb von Farbe; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit gröſserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, als bis sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt und viel Wasser gebildet. Schweflichte Säure und Stickstoffoxydul, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, verjagt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd; es entwickelt sich Sauerstoffgas, und im Wasser wird Kalihydrat aufgelöst. Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der atmosphärischen Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, daſs das Kalihydrat nach strengem Schmelzen oft mit starkem Aufbrausen sich in Wasser auflöst; das Entweichende ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oele übergossen, giebt das Superoxyd eine weiſse, pflasterähnliche Masse. Das Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf. Es besteht aus 62,08 Th. Kalium und 37,98 Th. Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 61,236 Th. Sauerstoff auf.

Schwefelkalium.

Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Das Schwefelkalium wurde ehemals *Hepar sulphuris* genannt, und man sah es als eine Verbindung von Kali mit Schwefel an. Berthollet zeigte zuerst, dafs die Auflösung von Schwefelkalium in Wasser schwefelsaures Kali enthalte, und glaubte, dafs das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt werde, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydire, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bilde. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817 die Vermuthung äufserte, dafs, bei der Bildung von Hepar, der Schwefel einen Theil des Kali's reducire, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbinde. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelins Ansicht entschieden worden.

Das Schwefelkalium kann auf mancherlei Weise und mit mehreren Antheilen von Schwefel verbunden hervorgebracht werden. — Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt, so entsteht eine grofse Hitze, und je intensiver diese war, um so weniger Schwefel ist in der Verbindung, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint. — Das Kalium kann sich nach sehr vielen Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden. Man kennt deren sieben. Da wir für so viele Schwefelungsstufen keine bestimmte Nomenclatur besitzen, so mufs ich sie als erstes, zweites etc. Schwefelkalium von einander unterscheiden.

Erstes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, entweder wenn schwefelsaures Kali in verschlossenen Gefäſsen mit Kohle reducirt wird, oder wenn dasselbe Salz in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läſst, gelinde geglüht wird. Es entbindet sich bei der letzteren Operation Wasser, das Salz wird erst roth, und flieſst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, so ist sowohl die Säure, als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerflieſst zu einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser wird es ohne Farbe aufgelöst. Von den Säuren wird es sowohl in fester, als in flüssiger Form zerlegt, indem Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, ohne daſs Schwefel dabei überschüssig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und der dabei frei gewordene Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man selten dieses Schwefelkalium von einer so vollkommenen Reinheit, daſs nicht einige Flokken Schwefel von den Säuren abgeschieden werden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kali's sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelsäure, und giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl, als dem des Kali's entspricht, wodurch klar wird, daſs es kein geschwefeltes Kali ist, und daſs die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbin-

det sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem gröfsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde davon unter den Schwefelsalzen des Kaliums das Weitere erwähnen.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis dafs die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im luftleeren Raume zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine alkoholische Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Theile gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäfse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Entweichen des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliefst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{1}{4}$ des angewandten Kali's zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kali's zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Alkali's in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit

dem Schwefelkalium, so daſs sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läſst. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weiſsglühen, so geräth sie wiederum in's Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, daſs gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und würde man den Versuch in metallenen Gefäſsen anstellen, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr schönen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Während seiner Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Wasser abgesetzt, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Es ist daher klar, daſs diese Verbindung eine bestimmte sein muſs, weil sonst aller Schwefel des zersetzten Gases sich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieses Schwefelkalium aber eine selbstständige Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei verschiedenen, z. B. vom ersten und fünften, in einem solchen Verhältniſs, daſs dieses 10mal so viel Schwefel als jenes enthält (wir werden auch dergleichen bei anderen Metallen kennen lernen), muſs ich ganz dahin gestellt sein lassen.

Fünftes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlensaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagung des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daſs alles damit vermischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeuſseren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4 mal so viel Schwefel wie das erste.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten, wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel davon abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel als das erste. Uebrigens gilt davon, was ich schon vom vierten gesagt habe, daſs es eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen sein kann.

Das siebente Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberschuſs zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5 mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche *Hepar sulphuris* dar. 100 Theile reines kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine

eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäſsen zu schmelzen, bis daſs der Ueberschuſs von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung läſst sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen läſst, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name *Hepar*, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiſs gefärbt, indem es durch Oxydation, wie ich unten zeigen werde, verändert wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff, und scheiden einen weiſsen Schwefel (*sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefelkalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich der ölähnliche, im Maximum geschwefelte Wasserstoff, dessen ich schon (Seite 643.) gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuſs von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzeneimittel angewandt.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen der Schwefel sich wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, so kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel

verbindet, und auf diese Weise sich in Verbindung mit dem Kali erhält. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren angeführt, daſs unsere Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Falle müſsten wir wohl annehmen, daſs es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren gebe, als das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff, zusammengesetzt wären. Alle dergleichen Erklärungen, deren Richtigkeit noch nicht erwiesen ist, vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, daſs das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, daſs sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Das Schwefelkalium kann sowohl durch Schmelzen als durch Kochen des Kalihydrats mit Schwefel hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmilzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weiſsen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt.

Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuſs von Kali gröſser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, daſs hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und daſs der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farblos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschweflichtsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, daſs bei der Bildung von Schwefelkalium nie ein schweflichtsaures Salz entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer kaustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun ein Gemenge von unterschweflichtsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali, nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe; aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalium im Maximum (das siebente); $\frac{3}{4}$ des Kali's sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{4}$ davon hat sich mit einer Menge unterschweflichter Säure verbunden, die 3mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäſs ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluſs der Luft, die einen Theil des Schwefelkaliums in unterschweflichtsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäſse, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluſs der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das Schwefelkalium im Maximum, ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt, trübt sich und läſst Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschweflichtsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die anderen lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschweflichtsaures Kali; in dem Augenblick aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschweflichtsaure Kali zu schweflichtsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali, wobei die Flüssigkeit sich immer neutral erhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältniſs des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschweflichtsaures Kali in weiſsen Krystallen ab, bis daſs endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so angeschwängert ist, daſs er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden. —

Phosphorkalium.

Kalium mit Phosphor in Stickgas, Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume erhitzt, verbindet sich damit unter Feuererscheinung. In Phosphorwasserstoffgas erhitzt, entzündet sich das Kalium und brennt, verbindet sich dabei mit

dem Phosphor und hinterläfst reines Wasserstoffgas. Die Verbindung ist dunkel chocoladenbraun und ohne Metallglanz. Je nach den verschiedenen Verhältnissen der Bestandtheile entzündet es sich entweder sogleich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder erst beim Erwärmen, und verbrennt zu phosphorsaurem Salz. In Wasser oxydirt es sich, bisweilen mit Explosion, und entwickelt ein, sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Man hat noch nicht die verschiedenen Verhältnisse, in welchen sich Kalium mit Phosphor verbinden kann, so wie die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Verbindungsgrade untersucht. Wird Kalium bei einer höheren Temperatur mit verglaster Phosphorsäure behandelt, so erhält man nach Gay-Lussac und Thénard eine rothe Masse, welche eine von diesen Verbindungen zu enthalten scheint. Dagegen kann kein Phosphorkalium erhalten werden, wenn Phosphor mit Kalihydrat behandelt wird, weil sich dabei Phosphorwasserstoffgas entwickelt und unterphosphorichtsaures Kali bildet.

Kohlenstoffkalium.

Ich habe erwähnt, dafs bei der Destillation des auf Brunners Art bereiteten Kaliums ein schwarzer, kohliger Körper in der Retorte zurückbleibe. Dieser ist wahrscheinlich Kohlenstoffkalium in Maximum von Kohlenstoff-Gehalt. In Wasser geworfen, wird es mit Aufbrausen zersetzt, und wird es blofs schwach befeuchtet, so entzündet es sich und brennt. Uebergiefst man ihn in der Retorte, bevor er herausgenommen wird, mit Steinöl, so kann man ihn vor dem Einflufs der Luft und ihrer Feuchtigkeit schützen. Wird er dann in Wasser geworfen, so sinkt er darin unter, entwickelt Kohlenwasserstoffgas, und wird dadurch mechanisch emporgehoben. Die Flüssigkeit sättigt sich theils mit kohlensaurem, theils mit anderen kohlenstoffhaltigen Materien verbundenen Alkali, und es bleibt Kohle unaufgelöst. Der schwarze, nicht metallische Theil, welcher bei Darstellung des Kaliums nach Brun-

ners Methode mit übergeht und dazu beiträgt, das Ableitungsrohr zu verstopfen, scheint ebenfalls ein ähnliches Kohlenstoffkalium zu enthalten. Diese Masse sinkt in Wasser unter, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit und entzündet sich, wenn es durch das sich entwickelnde Gas auf die Oberfläche des Wassers gehoben wird. Die hierdurch entstehende Auflösung ist dunkelgelb, undurchsichtig und hinterläſst Kohle. Das auf Brunners Methode erhaltene metallische Kalium giebt, wenn es sich auf Kosten des Wassers ohne Zutritt von Luft oxydirt, kein kohlensaures Kali, und das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas ist rein und frei von allem Kohlenstoffgehalt. Die mit dem Kalium verbundene Kohle, welche bei der Destillation zurückbleibt, geht folglich bei der Auflösung eine Verbindung anderer Art ein.

Borkalium.

Ob dieses existire oder nicht, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Wenn man Borsäure mit Kalium reducirt, so erhält man eine braune Masse, welche in Berührung mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt; wahrscheinlich rührt dieses von einem Antheile Kalium her, welchen der Bor zurückgehalten hat.

Kieselkalium.

Wird ebenfalls bei der Reduction der Kieselsäure erhalten. Es ist eine braune, zusammengesinterte, nicht metallische Masse, welche das Wasser mit Wasserstoffgas-Entwickelung und mit Hinterlassung von Kiesel zersetzt. Enthält die Verbindung einen Ueberschuſs an Kalium, so löst sich sowohl Kalium als Kiesel auf Kosten des Wassers zu kieselsaurem Kali auf.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen.

Sie können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsaures Kali mit dem fein vertheilten Metall genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten

Tiegel, eine oder einige Stunden lang, einer strengen Hitze ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure zu bilden, um so besser gelingt der Versuch, und die Verbindung ist feuerbeständiger als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimon, nächst diesem mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgam, welches $1\frac{1}{2}$ Theile Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgama ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Menge des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, so ist das Amalgam flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bildet sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgam viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgam von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Wasserstoffgas ist dabei geruchlos; aber wird eine Säure oder Salmiak zugesetzt, so erhält es einen ähnlichen Geruch, als wenn Zink in Säuren aufgelöst wird. Das Amalgam von Kalium löst andere Metalle auf, und amalgamirt sogar die Oberfläche von Eisen und Platin, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden.

2. Natrium. *(Sodium.)*

Das Natrium kommt in der Natur meist als Chlornatrium vor, welches im gewöhnlichen Leben Kochsalz genannt wird, in grofser Menge im Meerwasser enthalten ist, und auf dem festen Lande hier und da Lager bildet, aus welchen es, unter dem Namen Steinsalz, gebrochen wird.

Die Methoden, durch welche Natrium aus Natronhydrat dargestellt wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kalihydrat vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist dennoch auch hier die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, dafs, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit wenigen Antheilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium dadurch aus, dafs das Metall in einem offenen Gefäfse mit rectificirtem Terpenthinöl oder Steinöl übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium im geschmeidigen Zustande allein zurückläfst.

Das Natrium ist weifs und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht $=0,9348$. Thénard und Gay-Lussac geben es bei $+15°$ zu 0,972 an. Es erweicht bei $+50°$, und ist bei $+90°$ vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es der Glühung nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber

ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper. Es hat, so wie Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen.

1) Das Suboxyd wird auf dieselbe Weise wie das von Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es bloſs die Hälfte so viel Sauerstoff, wie das Alkali.

2) Das Alkali Natron kommt in der Natur sparsamer als das Kali vor, theils mit Kieselsäure vereiniget in Mineralien, und theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen. Wenn man das Kali am meisten in den Pflanzen antrifft, so findet man dagegen das Natron mehr im thierischen Organismus. Es wurde früherhin, wie gesagt, auch Mineralalkali, und wird noch von französischen und englischen Chemikern Soda genannt.

Das Natron kann in wasserfreiem Zustande und als Hydrat erhalten werden.

Wasserfreies Natron wird auf dieselbe Art, wie wasserfreies Kali erhalten, welchem es auch in seinen äuſseren Charakteren gleicht, aber schwerer schmelzbar und weniger flüchtig ist. Es besteht aus 74,42 Th. Natrium und 25,58 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Natrium verbinden sich mit 34,372 Th. Sauerstoff.

Natronhydrat. Bei Beschreibung desselben werde ich, wie beim Kalihydrat, mit dem Materiale anfangen, woraus es gewonnen zu werden pflegt. Am häufigsten gewinnt man es aus einigen Pflanzen, die man zu diesem Behufe an den Ufern des Meeres anpflanzt. Die meisten davon gehören zu den Geschlechtern Salicornia und Salsola, und hauptsächlich wird die Salsola Soda und Salsola Kali dazu benutzt. In diesen Pflanzen ist das Natron mit einem eigenthümlichen Pflanzenstoffe verbunden und wird wahrscheinlich durch einen Vegetations-Prozeſs

von dem Chlor in dem Kochsalze des Meerwassers abgeschieden. Man erhält es auch aus mehreren Arten von Algen, in welchen es jedoch mit mehreren fremden Stoffen verunreiniget ist.

Die Asche dieser Seepflanzen, die beim Verbrennen zu grofsen Stücken zusammenbackt, wird unter dem Namen Soda aus dem südlichen Europa und von den afrikanischen Küsten am Mittelmeere zu uns gebracht. Sie enthält, aufser kohlensaurem Natron, einen Antheil Schwefel-Natrium, schwefelsaures Natron, Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Kali, und eine unlösliche erdartige Asche. Die Asche, welche man aus den Algen gewinnt und die meist in Frankreich und Holland bereitet wird, kommt unter dem Namen Varec oder Kelp in den Handel. Sie enthält weniger Natron als die Soda, und ist nicht nur mit den eben angegebenen Unreinigkeiten in grofser Menge gemengt, sondern enthält auch noch Jodnatrium. Das Natron wird aus beiden durch dasselbe Reinigungs-Verfahren, wie das Kali aus der Pottasche, erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dafs die Lauge, wenn in der gewöhnlichen Luftwärme nichts mehr daraus anschiefst, in der Kälte von 0° oder einige Grade darunter, grofse regelmäfsige Krystalle von kohlensaurem Natron absetzt. Die zurückbleibende, nicht krystallisirende Flüssigkeit, wird dann von neuem abgedunstet, wo die Salze beim Abkühlen abermals anschiefsen, und dann, wenn sie wieder erkältet wird, noch mehr Natron krystallisirt. Dieses wird so oft wiederholt, als noch Natron anschiefst. Dieses krystallisirte Natron ist reiner als das auf gleiche Weise gereinigte Kali; es mufs indessen noch mehrere Male aufgelöst und durch Abdunsten wieder zum Krystallisiren gebracht werden, um es recht rein zu erhalten. Es wird auf die Weise, wie das Kali, mit Kalk ätzend gemacht; es erfordert aber 1 Theil über Feuer getrocknetes Salz 2 Theile Kalkerde.

Man erhält es auch, wenn man schwefelsaures Natron (Glaubersalz) durch reines Aetzkali zerlegt. 1000 Th. Glaubersalz in klaren Krystallen erfordern zu ihrer völli-

gen Zerlegung 254 Th. geschmolzenes Aetzkali. Dabei vereiniget sich das Kali mit der Schwefelsäure zu einem weniger leichtlöslichen Salze, welches nach hinreichender Abdampfung ohne Schwierigkeit krystallisirt. Das ätzende Natron, aus dessen Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr anschiefst, enthält noch einen geringen Antheil davon, und wird davon gereiniget, wenn man es bis zur Honigdicke abdampft und dann in Alkohol auflöst, welcher das Kalisalz ungelöst zurückläfst. Die alkoholische Auflösung wird mit wenig Wasser gemengt, der Alkohol abgedampft, und die Masse dann in einem Gefäfse von Silber oder polirtem Eisen bis zur Trockenheit eingekocht. Man thut wohl, bei diesem Versuche einen geringen Ueberschufs von schwefelsaurem Natron anzuwenden, weil das Aetznatron sonst leicht von einem Antheile ätzenden Kali's begleitet wird.

Im Grofsen bereitet man das Natron aus Glaubersalz, das mit gewöhnlicher Pottasche zerlegt wird. Dieses Natron ist aber höchst unrein, und das schwefelsaure Kali wird unvollkommen und weit schwieriger daraus geschieden, als wenn die Zerlegung mit kaustischem Kali geschieht. Man nimmt $3\frac{1}{2}$ Theile gereinigte Pottasche und 8 Theile krystallisirtes Glaubersalz.

In Frankreich bereitet man das Natron aus Glaubersalz im Grofsen mit weit geringeren Kosten, als durch irgend eine der vorher angegebenen Methoden. Das wasserfreie schwefelsaure Natron wird nämlich mit gleichen Theilen Kreide, oder im Nothfalle mit $\frac{4}{5}$ ungelöschtem Kalk und $\frac{2}{5}$ fein gepulverter Kohle gemengt, und in einem Reverberirofen, bei nach und nach verstärkter Hitze, so lange geröstet, bis die Masse weich zu werden anfängt, wo sie dann auf eine Eisenplatte oder auf den steinernen Fufsboden herausgezogen, und während sie noch heifs ist, in kleinere Stücken zerschlagen wird. Die Kohle oxydirt sich bei dieser Arbeit auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kohlensäure, die sich mit dem Natron verbindet, während der Schwefel mit der Kalkerde (welche durch gemeinschaftliche Einwirkung der Hitze und der

Kohle von ihrem Sauerstoffe und ihrer Kohlensäure befreit worden ist) Schwefelcalcium bilden, welches im Wasser schwerlöslich ist.

Die erhaltene Masse ist grau und sieht aus wie rohe Soda. Sie löst sich schwer und langsam im Wasser auf, wenn sie nicht fein gepulvert ist; man hilft sich aber auf die Weise, daſs man sie in einen geheizten Ofen legt und sie mitunter mit Wasser besprengt, so daſs sie in einer Atmosphäre von fast lauter Wassergas liegt, wodurch sie aufschwillt, zerfällt und dann leichter löslich ist. Das ungelöste Schwefelcalcium wird durch Filtriren abgesondert, und die Flüssigkeit in Bleigefäſsen abgedampft. Das kohlensaure Natron ſällt dabei zu Boden, und wird, sobald es sich erzeugt hat, ausgeschöpft und zum Abtropfen über Kesseln in Körbe gelegt; endlich, wenn kein Natron sich mehr absetzt, wird die zurückbleibende Flüssigkeit abgegossen, die von gelblichbrauner Farbe und sehr schwefelhaltig ist, und beim Erkalten zu einer röthlichen Salzmasse erstarrt, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Das abgesetzte kohlensaure Natron muſs mehrere Male aufgelöst und umkrystallisirt werden, ehe es rein wird.

Dieses Verfahren wurde von Leblanc erfunden, und hat in neuerer Zeit so vielen Gewinn gebracht, daſs man das schwefelsaure Natron jetzt aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet und die Chlorwasserstoffsäure ungenutzt fortgehen läſst. Das Schwierigste, was die Sodafabrikanten dabei zu überwinden haben, ist, sich des sauren Gases zu entledigen, welches, in die Atmosphäre hinausgeleitet, weit und breit umher die Vegetation zerstört.

Auch aus dem Kochsalz kann das Natron durch Zersetzung mit Pottasche erhalten werden. Man löst gleiche Theile von beiden in 5 Theilen Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dampft sie ab, bis ein Tropfen davon auf kaltem Bleche Krystallnadeln giebt, worauf alsdann das Chlorkalium beim Erkalten anschieſst. Die von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird einer Kälte von einigen Graden ausgesetzt, wo dann das Natron krystal-

lisirt. Beim abermaligen Abdampfen der rückständigen Mutterlauge wird noch mehr Chlorkalium, und dann beim Erkälten mehr Natron gewonnen. Dieses Verfahren ist bei der fabrikmäſsigen Bereitung des Natron im Groſsen am vortheilhaftesten; allein das dabei erhaltene Natron ist zu sehr von kohlensaurem Kali und Chlorkalium verunreiniget, als daſs es zu genauen chemischen Versuchen brauchbar wäre.

Man kann sogar Natron aus Kochsalz erhalten, wenn man es mit gebranntem Kalk mengt und stets feucht hält. Nach einiger Zeit fängt kohlensaures Natron auf der Oberfläche an zu efflorescire. Dieses Verfahren giebt indessen eine so geringe Ausbeute, daſs es nicht lohnt. Vermuthlich geschieht es durch eine ähnliche Zerlegung des Kochsalzes, wenn Natron auf alten Mauern oder an manchen Stellen des Erdbodens in Egypten und Ostindien auswittert.

Seinen Kennzeichen nach unterscheidet sich das Natron so wenig vom Kali, daſs alles, was ich von diesem gesagt habe, auch von jenem gilt. Es kann durch Schmelzen nicht vom Wasser befreit werden, sondern bildet ein Hydrat, welches $22\frac{1}{7}$ Procent Wasser enthält. Es löst sich sowohl im Alkohol, als im Wasser auf, aus welchem letztern man es krystallisiren lassen kann. Seine Krystalle sind indessen etwas unbeständiger; sie nehmen die Kohlensäure schneller aus der Luft auf, und trockenes ätzendes Natron, das der Luft ausgesetzt ist, wird zwar anfangs feucht, nach einigen Tagen aber wieder trocken. Mit dem Kali geschieht dieſs erst nach einigen Monaten.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist, daſs das Natron mit Kohlensäure ein trockenes fatescirendes Salz giebt, das Kali hingegen unter gleichen Verhältnissen zerflieſst.

Da es von groſsem Nutzen ist, den Gehalt einer Natronauflösung an wasserfreiem Natron ohne Einkochen zu bestimmen, so rücke ich hier Daltons Tabelle ein:

Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in p. C.	Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in p. C.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3) Das Superoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Das Natrium ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Alkali verbunden, d. h. 100 Th. Natrium verbinden sich mit 51,558 Th. Sauerstoff.

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen, verhält sich Natrium eben so wie das Kalium. Es wird in gröſserer Quantität als jenes vom Quecksilber aufgenommen. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiſs und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium schwimmt auf destillirtem Steinöl. Bei der Darstellung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, wo das in Terpenthinöl gelegte Metallgemenge geschmeidig wird, und schlieſst es sogleich in verschlossenen Gefäſsen unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus Lithionhydrat erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es läſst sich nur schwer mit Quecksilber zum Amalgam bringen, wenn dieses als negativer Leiter angewandt wird, und es ist noch nicht versucht, ob es auf dieselbe Weise, wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen oder Kohle erhalten werden kann.

Vom Lithion kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe, nämlich das Alkali.

Das Alkali Lithion wurde im Jahr 1817 von Aug. Arfwedson bei der Analyse einiger Mineralien von Utö's Eisengrube, nämlich des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt, und es ist nachher im Anblygonit, Lepidolith (einer Glimmerart), und selbst auch in einigen böhmischen Mineralwassern, wiewohl immer nur als groſse Seltenheit, gefunden worden. Der Name Lithion wurde von dem griechischen Worte *litheios* (steinern) abgeleitet, weil dieses Alkali ausschlieſslich im Mineralreich vorkommt.

Petalit und Spodumen sind beide kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und Lithion, von welchen beiden ersterer 5,76 Procent, und letzterer 8,85 Procent enthält.

Man erhält das Lithion aus diesen Mineralien (auſser der gewöhnlichen analytischen Methode durch Glühen mit kohlensaurem Baryt), wenn man dieselben im steinernen Mörser zum feinsten Pulver reibt, und dann schlämmt, hierauf mit dem doppelten Gewicht kaustischer Kalkerde gut vermischt und dann einem heftigen Glühfeuer aussetzt. Die gebrannte Masse wird in Salzsäure aufgelöst, nachher mit Schwefelsäure zur Sättigung der Kalkerde vermischt, und zur Trockne abgedampft. Wenn sie einen Ueberschuſs an Schwefelsäure enthalten sollte, so wird dieser durch Hitze verjagt. Die trockene Gypsmasse wird zerstoſsen und mit Wasser digerirt. Dieses löst schwefelsaures Lithion mit schwefelsaurer Thonerde und

etwas Gyps auf. Die Auflösung wird mit kohlensaurer Kalkerde (Kreide) zur Fällung der Thonerde digerirt, und nachher der noch rückständige Kalkgehalt durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt. Die durchgeseihte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockne ab, und glüht das Salz, welches jetzt schwefelsaures Lithion ist.

Um das Lithion daraus zu scheiden, wird das Salz im Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Baryt (oder auch mit essigsaurem Bleioxyd) niedergeschlagen, dann das essigsaure Salz bis zur Trockenheit abgedampft und so lange gebrannt, bis die Essigsäure zerstört ist, wo sodann kohlensaures Lithion zurückbleibt, das mit kohlensaurem Baryt (welcher von dem in Ueberschuſs zugesetzten essigsauren Baryt herrührt) gemengt ist. Bedient man sich des essigsauren Bleioxyds zum Niederschlagen, so muſs der Ueberschuſs des zugesetzten Bleisalzes, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffgas oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

Ein anderes, aber weit umständlicheres Verfahren zur Bereitung des Lithions besteht darin, daſs man den Spodumen mit Kali brennt, dann in salzsäurefreier Salpetersäure auflöst, zur Gallerte abdampfen und vollends eintrocknen läſst. Die Thon- und Kalkerde werden mittelst kohlensauren Ammoniaks niedergeschlagen, das Salz aber wird bis zur Trockenheit abgedampft und dann mit Kohlenpulver verpufft. Das kohlensaure Kali wird hierauf mit Wasser ausgezogen, wobei das kohlensaure Lithion, als das schwerlöslichste, zurückbleibt, oder wenn alles zusammen aufgelöst wird, kann nachher das kohlensaure Lithion durch Abdampfen in fester Gestalt abgesondert werden.

Die Kennzeichen dieses Alkali's sind folgende. Im kohlensauren Zustande ist es sehr schwerlöslich, und muſs ganz fein gerieben und mit vielem Wasser gekocht werden, wenn es sich darin auflösen soll.

Die Auflösung schmeckt und reagirt stark alkalisch. Wird dieselbe mit Kalkerdehydrat gekocht, so erhält man ätzendes Lithion, welches denselben brennenden Geschmack,

schmack, wie ätzendes Natron und Kali, besitzt. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt eine Salzmasse zurück, welche Lithionhydrat ist, und schon bei schwacher Glühhitze schmilzt. Erkaltet ist es im Bruche krystallinisch und wird an der Luft nicht feucht. Es löst sich im Wasser nur in geringer Menge auf, jedoch mehr als das kohlensaure Lithion.

Das Lithion muſs, sowohl im ätzenden als im kohlensauren Zustande, im Silbertiegel geschmolzen werden, weil das Platin selbst vom kohlensauren Salze stark angegriffen wird, so daſs sich die Anwesenheit des kohlensauren Lithions gewöhnlich dadurch zu erkennen giebt, daſs der Platintiegel oberhalb der geschmolzenen Masse, wo er von der Luft getroffen wird, stark anläuft.

Das Lithion ist noch nicht im wasserfreien Zustande bekannt. Es besteht aus 56,1 Procent Lithium und 43,9 Procent Sauerstoff. Das Hydrat ist nicht analysirt.

Wie sich Lithium zu Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff u. s. w. verhält, ist noch gar nicht untersucht.

4. Ammonium.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt hatte, wobei er fand, daſs sie Sauerstoff enthielten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich anfangs gefunden zu haben, daſs, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, daſs wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Gelegenheit nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und daſs das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdekkung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in der Gesellschaft des Herrn von Pontin, zur Reduction der

feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als daſs diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann diese Methode auch für's Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung wir mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig vermutheten, und wir fanden unsere Vermuthung, daſs sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Man legt ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, und führt darin einen Drath von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesetzt wird, daſs er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloſs der +drath Gas, aber bald fangen Gasblasen sich auch vom Quecksilber zu entwickeln an; dieses schwillt auf, wird allmählich dick wie Butter, erhält eine silberweiſse Farbe, und wird zu einem 5 bis 6mal gröſseren Volum erweitert. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgam verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statt habende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muſs also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die mit einem Drathe von Platin mit dem negativen Pol der Säule ver-

bunden wird, während dafs man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren, so schwillt die Quecksilberkugel dermafsen, dafs sie allmählich die ganze Grube füllt und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art dieses Amalgam in gröfserer Quantität trokken erhalten.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze nur durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist *), so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkelen, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volum zu, bis dafs es eine solche Leichtigkeit erhält, dafs es sich vom Drathe losreifst und an die Oberfläche sich erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurückläfst, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volums des Amalgam hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgam reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines feuchten Ammoniaksalzes gemischt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In verschlossenen Gefäfsen kann man dann ein Amalgam erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, dafs es auf der Flüssigkeit schwimmt. Am schönsten wird das Ammoniumamalgam erhalten, wenn man in ein Stück Salmiak eine Grube macht, die innere Oberfläche derselben gelinde anfeuchtet und dann einen Tropfen Kaliumamalgam hineinlegt. Das Ammoniumamalgam wächst dann bald hoch über die Grube heraus.

*) Diefs bewirkt man, wenn der Drath aus Eisen oder Platin ist, dadurch dafs man die Spitze in Kalium-Amalgam taucht, und dann alles lose anhängende Quecksilber abwischt.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Metalle als Quecksilber darzustellen; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, dafs keine genügende Versuche damit vorgenommen werden können. Dieses Amalgam, mit trockener atmosphärischer Luft geschüttelt, giebt Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welche auch in Aether, Petroleum und Chlor entwickelt werden. Das Amalgam, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgam erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäfs gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufgehoben werden, weil die Gegenwart vom Kalium die Bestandtheile des Ammoniums besser zusammenzuhalten scheint.

Wir kennen also bis jetzt das metallische Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber, als Amalgam. Wenn dieses Amalgam gesättigt ist, so hat es eine bleigraue Farbe, ist krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweifs, nicht flüssig, und kann geformt werden; krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwikkelt, während seiner Verwandlung zu Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volum betragen soll, welchen das Amalgam verliert, wenn das Alkali wieder hergestellt wird. Davy fand, dafs es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac im Gegentheil geben an, dafs sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{1}{1800}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt. Wasserstoffgas wird dabei abgeschieden und Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf. Wie in

diesem Falle das Alkali aus dem metallischen Körper gebildet wird, werde ich später auseinander zu setzen versuchen.

Das Alkali Ammoniak hat seinen Namen vom *Sal ammoniacum*, Salmiak, erhalten, aus welchem dasselbe gewöhnlich bereitet wird. Der Salmiak wurde zuerst in Lybien, in der Provinz Ammonien bereitet, von welcher jene Benennung ursprünglich herrührt.

Dieses Alkali kommt in der Natur selten fertig gebildet vor, wird aber leicht zusammengesetzt und eben so leicht wieder zerlegt. Man erhält es fast ausschliesslich aus organischen, besonders aus thierischen Stoffen, durch Destillation. Allein das hierdurch erlangte Ammoniak ist, wie ich weiterhin beim Salmiak zeigen werde, ganz unrein und wird vorzüglich zur Bereitung dieses Salzes benutzt. Ausserdem bildet sich auch Ammoniak, zuweilen im Lebensprozesse der Pflanzen und Thiere, und wenn thierische Körper faulen, oder mit anderen Alkalien oder alkalischen Erdarten behandelt werden.

Das Ammoniak kann bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft an und für sich selbst nur in Gasgestalt erhalten werden; allein es wird leicht vom Wasser aufgelöst und kann dadurch in liquider Gestalt erhalten werden.

Will man das Ammoniak in Gasgestalt haben, so vermischt man 1 Th. fein gepulverten Salmiak mit 2 Th. fein geriebenem, ungelöschtem Kalk in einem Fig. 1. Taf. II. ähnlichen Apparate. Man erhitzt die Retorte gelinde über Kohlenfeuer, wobei sich das Gas entwickelt, welches über Quecksilber aufgefangen wird. Die Erklärung von der Zersetzung des Salmiaks setzt eine Auseinandersetzung der Natur sowohl des Alkali's als des Metalles voraus. Es ist daher hier genug, zu bemerken, dass der Kalk, als stärkere Basis, das Ammoniak austreibt und seine Stelle einnimmt. Bei dieser Operation wird eine Portion Wasser entwickelt, welches man ehemals für das Krystallwasser des Salmiaks hielt. Will man deshalb das Gas ganz frei von Feuchtigkeit haben, so muss man ent-

weder die Operation nicht länger fortsetzen, als bis sich im Retortenhalse Feuchtigkeit zu zeigen anfängt, oder mufs das Gas zwischen dem Retortenhalse und der Leitungsröhre durch eine Röhre gehen lassen, welche mit kleinen Stücken von Kalihydrat gefüllt ist. (Chlorcalcium, welches gewöhnlich zum Trocknen der Gase angewandt wird, verschluckt das Ammoniakgas.)

Das erhaltene Ammoniakgas gehört zu den coërcibeln Gasen. Schon bei einer Temperatur von —40° wird es ohne allen Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche einige Grade darüber in's Kochen kommt und wieder Gasgestalt annimmt. Bei +10° kann es, nach Faraday, durch einen, $6\frac{1}{2}$ Atmosphären entsprechenden Druck condensirt werden.

Am leichtesten erhält man das Ammoniakgas auf folgende Art condensirt: Man läfst Chlorsilber Ammoniakgas einsaugen, womit es ein festes Doppelsalz bildet. Dieses wird dann in eine, der bei der Condensirung des Cyangases erwähnten ähnliche Röhre gelegt, deren Oeffnung sogleich zugeblasen wird. Nach dem Erkalten wird sie mit Eis abgekühlt, und das Ende, worin das Doppelsalz liegt, gelinde erhitzt. Bei +38° schmilzt es, und einige Grade darüber kommt es in's Kochen und giebt sein Ammoniak ab, welches sich in dem kalten Ende condensirt. Dasselbe ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches das Licht stärker als Wasser bricht, und dessen spec. Gewicht ungefähr 0,76 ist. Beobachtet man nun die Röhre, so findet man nach einer Weile, dafs sich das vorher erhitzte Ende wieder von Neuem bis zu +38° erwärmt, während das Ammoniak im anderen Ende in's Kochen geräth und daselbst eine starke Kälte erregt; diefs dauert so lange, bis das Chlorsilber wieder alles Ammoniak aufgenommen und sich damit zu demselben Doppelsalze, wie zuvor, verbunden hat.

Das Ammoniakgas bewirkt auf Pflanzenfarben dieselbe Reaction, wie die Auflösungen der vorhergehenden Alkalien. Bringt man in dasselbe selbst sehr gut getrocknetes Reactionspapier, so wird auf demselben die seiner

Farbe eigene Reaction hervorgerufen. Es hat einen starken und stechenden Geruch, erstickt die Thiere und verlöscht das Feuer. Ein hineingebrachtes brennendes Licht verlöscht, nimmt aber einen Augenblick vorher von dem wenigen Ammoniakgas, welches mit verbrennt, eine große gelbliche Flamme an. Wenn man Ammoniakgas durch ein feines Röhrchen ausströmen läßt, so kann es im Sauerstoffgas entzündet werden und darin mit einer kleinen gelben Flamme brennen.

Das specifische Gewicht dieses Gases, mit dem der Luft verglichen, ist =0,5912. Das Strahlenbrechungs-Vermögen desselben verhält sich zu dem der Luft = 2,16851 : 1,000, und seine absolute Brechungskraft beträgt 0,000762349. Es wird vom Wasser, selbst in dessen gefrorenem Zustande, begierig eingesogen; legt man ein wenig Eis oder Schnee hinein, so wird das Gas augenblicklich absorbirt, der Schnee schmilzt und es entsteht Kälte, weil zum Schmelzen des letztern mehr Wärmestoff erfordert wird, als das Gas bei seiner Verdichtung hergiebt.

Um ätzendes liquides Ammoniak zu bereiten, mengt man in einer Retorte von Glas, Steingut oder auch von Eisen, welche tubulirt und mit einem Sicherheitsrohre versehen ist, 1 Theil fein zerstoßenen Salmiak mit 2 Theilen feingeriebenem ungelöschten Kalk. Man kittet hierauf an die Retorte einen tubulirten Glaskolben, dessen Tubulus zu einem langen, niederwärts gebogenen Glasrohre ausgezogen ist, wie Fig. 1. Taf. III. zeigt. Dieses Rohr wird bis auf den Boden einer Flasche geführt, die zur Hälfte mit reinem destillirten Wasser gefüllt ist, welches während des Versuches beständig durch Eis oder Schnee, oder, in dessen Ermangelung, mit oft wechselndem frischen Quellwasser kalt gehalten wird. Die Oeffnung der Flasche kann man mit einem Korke verschließen, und das Rohr durch diesen durchführen; doch darf es nicht völlig luftdicht verschlossen werden. Die Retorte wird im Sandbade einer allmählich steigenden Hitze ausgesetzt, bis beim Glühen ihres Bodens keine Luftblasen

mehr durch das Rohr in die Flasche getrieben werden. Das Ammoniakgas führt anfangs die im Destillir-Apparat befindliche atmosphärische Luft mit sich fort; dabei geht gewöhnlich etwas Ammoniakgas verloren, allein das meiste davon wird vom Wasser aufgenommen. In der Folge vermindern sich die durch das Wasser in der Flasche aufsteigenden Luftblasen in demselben Verhältnisse, wie die dem Gase beigemengte Luft abnimmt, und endlich werden sie mit einem eigenen Schalle vom Wasser eingesogen. Dessen ungeachtet bleibt gewöhnlich noch ein Minimum von atmosphärischer Luft zurück, welches beim Einsaugen einer jeden Gasblase auf die Oberfläche des Wassers steigt. Die Flasche wird dabei warm, und es würde ein Theil des vom Wasser aufgenommenen Ammoniakgases wieder verdunsten, wenn sie nicht fortdauernd abgekühlt würde. Je kälter man sie halten kann, desto mehr Ammoniakgas kann das Wasser darin aufnehmen. Zuletzt fangen die Gasblasen an, durch die Flüssigkeit durchzugehen, ohne absorbirt zu werden. Das Wasser ist nun gesättiget und ziemlich um die Hälfte seines Volums ausgedehnt. Man wechselt nun die Flasche mit einer andern. Ein Pfund Salmiak giebt so viel Ammoniak, dafs ungefähr $\frac{2}{3}$ Pfund eiskaltes Wasser davon bis zum höchsten Grade gesättiget wird. Im Allgemeinen erhält man es hinlänglich stark, wenn man auf jedes Pfund Wasser ein Pfund Salmiak nimmt. Manche geben $1\frac{1}{2}$ Pfund Wasser an; diefs ist jedoch zuviel. Das erhaltene flüssige Ammoniak wird in einer Glasflasche mit einem gut passenden Glaspfropfe aufbewahrt. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht aus Chlorcalcium und ätzendem Kalke. Das erstere, das oft zu gebrauchen ist, wird mit Wasser ausgelaugt und bis zur Trockenheit abgedampft.

Man bereitet auch das ätzende Ammoniak durch Destillation in gufseisernen Cylindern, aus welchen das Gas durch ein Rohr in eine gläserne Vorlage geleitet wird, um hier das während der Operation entbundene Wasser abzusetzen, und dann, auf die vorige Weise, durch den

Tubulus der Retorte in das destillirte Wasser geht. Auf diese Weise werden die Glasretorten erspart, die selten mehr als eine Operation aushalten.

Flüssiges Ammoniak, oder die Auflösung des Ammoniaks im Wasser, hat den eigenthümlichen durchdringenden Geruch des Gases, der vom Salmiakspiritus und anderen ammoniakalischen Apotheker-Präparaten allgemein bekannt ist. Es hat einen scharfen laugenartigen Geschmack und zieht Blasen auf Zunge und Haut. Wenn man es schnell bis zu $+40°$ abkühlt, so erstarrt es zu einer undurchsichtigen, gallertartigen Masse; bei langsamer Abnahme der Temperatur bis zu diesem Grade von Kälte schiefst es aber in langen, seidenartig glänzenden Nadeln an. Es läfst sich vermuthen, dafs diese Krystalle dem krystallisirten Hydrate eines feuerfesten Alkali's entsprechen.

Wenn sein specifisches Gewicht ungefähr 0,91 beträgt, so kommt es bei $+45°$ in's Kochen und das Gas verfliegt; dieser Siedepunkt steigt aber höher und höher, jemehr die Luft über der Oberfläche der Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättiget wird, und je weniger das Wasser Ammoniak enthält, so wie es auch bei einem geringeren specifischen Gewichte, als 0,91, bei einer niedrigeren Temperatur, als $+45°$, in's Sieden kommt. Nach Daltons Versuchen kommt eine, beim Frostpunkte mit Ammoniakgas völlig gesättigte Flüssigkeit schon bei $+10°$ in's Sieden. Flüssiges Ammoniak ist leichter als Wasser, und je leichter es ist, desto mehr enthält es Ammoniak. Es ist schwierig, seinen Gehalt an wasserfreiem Ammoniak zu bestimmen, und die Angaben darüber sind höchst verschieden. Die zuverlässigsten sind folgende von H. Davy (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.	Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.
0,8720 *	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054 *	25,37

Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.	Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,9255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9619	9,60
0,9435	14,53	0,9692 *	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Scheele beobachtete zuerst, daſs das Ammoniak leicht zerlegbar sei, und daſs dabei Wasserstoffgas und Stickstoffgas hervorgebracht werde; diese Angabe bestätigte späterhin Berthollet, welcher das Verhältniſs, in welchem sich Wasserstoff und Stickstoff darin finden, ziemlich genau bestimmte. Die gewöhnlichste Art, das Ammoniak zu zerlegen, ist, elektrische Funken hindurch zu leiten. Durch jeden Funken wird ein kleiner Theil des Gases zersetzt und dessen Volum dadurch vermehrt; je gröſsere Mengen des Gases aber zerlegt werden, desto schwieriger wird endlich die Zersetzung, so daſs auf diese Weise vielleicht niemals das ganze Quantum in seine Bestandtheile geschieden werden möchte. Man hat jedoch gefunden, daſs derjenige Theil, welcher zerlegt wird, seinen Umfang genau verdoppelt, so daſs man z. B. aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas 200 Cubikzoll eines Gemenges erhalten hat, welches aus 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und aus 50 Cubikzoll Stickstoffgas besteht. Hiernach beträgt das relative Verhältniſs ihres Gewichts 82,7 Theile Stickstoff gegen 17,3 Theile Wasserstoff. Man hat über die Richtigkeit dieser Angabe viel gestritten, und sehr glaubwürdige Chemiker haben versichert, daſs sie aus 100 Cubikzollen Ammoniakgas nicht mehr als 133 Cubikzoll Wasserstoffgas und 47 Cubikzoll Stickstoffgas erhalten können. Ein Umstand aber, welcher die erstere Angabe bestärkt, ist der, daſs wenn man sich 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und 50 Cubikzoll Stickstoffgas zur Hälfte ihres ursprünglichen Volums zusammengedrückt denkt,

so dafs sie nun zusammen nur 100 Cubikzoll ausmachen, ihr specifisches Gewicht dann 0,5912 betragen wird. Bei den unmittelbaren Wägungen von Ammoniakgas hat man sein spec. Gewicht zwischen 0,590 und 0,5967 erhalten, und aufserdem ist dieser Punkt durch erneuerte Versuche aufser allen Zweifel gesetzt worden, sowohl durch genauere Versuche mit elektrischen Schlägen, als durch Verbrennung von Ammoniakgas mit Stickstoffoxydulgas durch den elektrischen Funken entzündet.

Wird das Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet, so wird es durch die Hitze zerlegt. Ist das Rohr von gröfserem Durchmesser, so geht ein grofser Theil des Gases unzerlegt hindurch. Thénard hat gefunden, dafs wenn man in das glühende Rohr Dräthe von Eisen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin einlegt, das Gas weit leichter und vollkommener, als im leeren Rohre, zersetzt wird. Die Metalle üben diese zerlegende Kraft ungleich stark aus. Das Eisen zersetzt das Gas schon bei mäfsiger Hitze vollkommen und augenblicklich, wogegen Platin, selbst bei ganz hoher Temperatur, noch einen grofsen Theil Gas unzerlegt durchläfst. Manche Metalle werden dabei etwas verändert; das Eisen wird spröde und weniger geschmeidig; das Kupfer gelb, hier und da in's Weifse fallend, und so mürbe, dafs es bei der leisesten Biegung bricht. Dessen ungeachtet nehmen die Metalle dabei nicht bedeutend am Gewichte zu; Eisen und Kupfer hatte nach 24stündigem unausgesetzten Ueberströmen von Ammoniakgas bei Glühhitze um nicht mehr als $\frac{1}{2000}$ seines anfänglichen Gewichts zugenommen. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs dieses verschiedene Verhalten der Metalle vor und nach diesem Verfahren blofs von ihrer verschiedenen Aggregationsform abhängen sollte, weil sonst der Wärmestoff allein dasselbe hervorbringen würde; was aber der Grund davon sei, mufs in der Folge erst durch genauere Untersuchungen ausgemittelt werden.

Mengt man das Ammoniakgas mit Sauerstoffgas nach einem gewissen Verhältnisse zusammen, so kann man das Gemenge durch den elektrischen Funken entzünden.

100 Maaſs Ammoniakgas erfordern 75 Maaſs Sauerstoffgas, um mit Explosion zu verbrennen, und bilden dabei Wasser und Stickstoff. Nimmt man mehr Sauerstoff, so wird immer zugleich ein geringer Theil Salpetersäure erzeugt, und nimmt man weniger Sauerstoff, so bleibt ein Theil von dem Wasserstoffe des Ammoniaks unverbrannt, ungeachtet das Alkali durch die Hitze in Stickstoffgas und Wasserstoffgas zerlegt wird. Nach Bischofs Erfahrung wird immer Salpetersäure bei Verbrennung des Ammoniaks mit Sauerstoffgas gebildet, selbst wenn die Menge des letzteren nicht hinreicht, um allen Wasserstoff zu verbrennen. Für die Grenzen der Möglichkeit einer Verbrennung mit Sauerstoffgas fand Bischof das Minimum, wenn 1 Volum Ammoniak mit 0,6, und das Maximum, wenn es mit 3,17 seines Volums Sauerstoffgas vermischt ist.

Vom Chlor wird das Ammoniak ebenfalls zerlegt, indem Salmiak gebildet wird und Stickstoff in Gasgestalt zurückbleibt. Vermengt man beide in Gasform mit einander, so fährt eine weiſse Flamme durch das Gefäſs. Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne daſs etwas davon umher geworfen wird. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäſses befürchten sollte. Ist das Ammoniak verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer und mit langsamer Entwickelung von Stickstoffgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann. Ammoniak verbindet sich mit Jod, ohne dadurch zersetzt zu werden, wenn beide in trockener Form mit einander in Berührung kommen. Jod absorbirt dann das Gas und schmilzt erst, verwandelt sich aber dann in einen schwarzen, pulverigen Körper, welcher nicht, wie der Jodstickstoff, die Eigenschaft zu detoniren hat, welcher sich aber in Jodstickstoff verwandelt, wenn er mit Wasser zusammengebracht wird. Diese Verbindung verdient eine nähere Untersuchung.

Man hat versucht, aus Stickstoffgas und Wasserstoff-

gas durch Abkühlung und Compression Ammoniak zusammen zu setzen; dieſs ist aber nicht geglückt. Wenn man dagegen Zinn oder Eisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, so wird durch die Oxydation des Metalles sowohl die Säure als das Wasser zerlegt; der Stickstoff der erstern und der Wasserstoff des letztern verbinden sich zu Ammoniak, und man findet in der Auflösung salpetersaures Ammoniak. Das oxydirte Zinn wird von der Säure nicht aufgelöst, sondern läſst stets dieses Salz zurück, und das Eisen wird fast gänzlich von dem neugebildeten Ammoniak gefällt, wenn man die Säure mit mehr Eisenspähnen digerirt, als sie aufzulösen vermag.

Wenn man Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, z. B. Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., vermengt, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schneeähnlichen Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak oder von Salmiak. Dabei condensirt sich das Ammoniakgas, entweder mit seinem halben oder mit einem ganzen oder doppelten Volum der gasförmigen Säure. Derselbe Niederschlag bildet sich in der Luft über flüchtigen Säuren, wenn man sie in die Nähe einer Flüssigkeit bringt, welche freies Ammoniak enthält. Diese Reaction ist so bedeutend, daſs, wenn eine Flüssigkeit so wenig davon enthält, daſs es auf keine andere Art bemerkt werden kann, es sogleich dadurch entdeckt wird, wenn man einen mit Salpeter- oder Essigsäure angefeuchteten Glasstöpsel nahe über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt, wobei sich ein lichter Rauch um den Stöpsel herum zeigt.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefel und mit dem Phosphor. Von der ersten dieser Verbindungen wird bei Gelegenheit des Schwefelammoniums gesprochen werden. Die letztere erhält man, wenn man trockenen und reinen Phosphor über Quecksilber der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt, wobei das Gas verschluckt und der Phosphor in einen dunklen, fast pulverartigen Körper verwandelt wird, dessen Eigenschaften bis jetzt noch nicht weiter untersucht sind.

Das Ammoniak löst verschiedene Metalloxyde auf, und giebt mit einigen derselben sehr merkwürdige Zusammensetzungen. So sind Knallgold und Knallsilber Verbindungen der Oxyde dieser Metalle mit Ammoniak. Ich werde sie in der Folge beschreiben. Ihre knallende Eigenschaft rührt daher, daſs sie bei höherer Temperatur zerlegt werden, der Wasserstoff des Alkali's auf Kosten des Sauerstoffes des Oxyds verbrennt, und das neugebildete Wasser nebst dem Stickstoffgase, welches im Augenblicke des Verbrennens von der Hitze ausgedehnt wird, eine Explosion verursachen.

Thierische Stoffe werden vom Ammoniak wenig angegriffen oder verändert, und sehr wenige werden davon aufgelöst. — Es hat schwächere Verwandtschaften als die feuerfesten Alkalien.

Das Ammoniak wird zu verschiedenem Behufe benutzt und sehr häufig, unter mehreren verschiedenen Gestalten, als äuſseres und inneres Heilmittel angewandt.

Ehe ich zur Auseinandersetzung der theoretischen Gesichtspunkte komme, von welchen sowohl das Metall Ammonium, als das Alkali Ammoniak betrachtet werden können, will ich eine damit im nächsten Zusammenhange stehende Erscheinung besonders erwähnen, nämlich:

Das Verhalten des Kaliums (oder Natriums) in Ammoniakgas.

Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, daſs, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium oder Natrium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Metall das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weiſsen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weiſse Farbe geht in's Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während daſs die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterflieſst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis daſs alles Kalium oder Na-

trium verschwunden ist, so findet man, daſs das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil dermaſsen zerlegt hat, daſs eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Metall aus dem Wasser entbunden haben würde. Davy behauptet jedoch, daſs bei den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber angestellt hat, sich bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{21}$ weniger Wasserstoff entwickelt, als beim Zerlegen des Wassers. Er fand, daſs 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie im Gegentheil aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften. Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafraſsöl unter, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade, als $+100°$, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickstoffgas. An der Luft zerflieſst er langsam, ohne Sauerstoff zu absorbiren, und stöſst Ammoniak aus. In Petroleum soll er verwahrt werden können. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelnden Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muſs eben so viel Wasserstoffgas in Wasser entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaſsung hegen können, daſs bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kalium nicht mit Ammoniak ist gesättigt worden, dadurch, daſs der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Es ist noch nicht möglich zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man ihn zusammengesetzt betrachten soll. Gay-Lussac und Thénard

betrachten diesen Körper als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak, d. h. mit Wasserstoffstickstoff, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren Versuchen zu folgen, daſs dieselbe Quantität Kalium immer die nämliche Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber daſs sie, je nachdem die Temperatur bei seiner Bildung höher oder niedriger war, geringere oder gröſsere Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist allenfalls einleuchtend, daſs das darin enthaltene Kalium, während seiner Oxydation in Wasser, gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickeln muſs, die nöthig ist, um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wieder herzustellen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie im Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch angestellt wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser färbt das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, entzündet sich in der Luft, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet, giebt er ohne Gasentbindung Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac betrachten den Verlauf dieser Operation folgendermaſsen: Die Verbindung des Ammoniaks mit Stickstoff-Kalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Wasserstoff trennte, bleibt in Verbindung mit

mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet das Stickstoffkalium. Es ist einleuchtend, daſs wenn dieses sich in Wasser oxydirt, der Wasserstoff genau hinreicht, um mit dem Stickstoffe Ammoniak zu bilden, und in diesem Fall ist das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden, als nöthig ist, um die zur Sättigung des Kali's erforderliche Salpetersäure zu bilden. Auch das Natrium bringt ein entsprechendes Stickstoffnatrium hervor.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er lieſs eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas, und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und erhielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, daſs Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, daſs wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weiſsglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weiſsglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine groſse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzersetzt wieder, wobei das Kalium sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Die Bildung von Kali in diesen Versuchen würde einen Sauerstoffgehalt im Ammoniak voraussetzen, und die durch Zusatz von mehr Kalium verringerte Menge des Stickstoffgases und vermehrte Menge des Wasserstoffgases lieſse eine Reduction des Stickstoffs zu Wasserstoff durch Entziehen

von Sauerstoff vermuthen. Ich mufs jedoch hinzufügen, dafs Davy in späteren Schriften selbst auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dafs er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt hat.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären. Wir haben gesehen, dafs die feuerfesten Alkalien, gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dafs dieses Amalgam leicht ist, dafs es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält u. s. w. Die Analogie führt also geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniumamalgam, dafs es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite eingesogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgam sich verbindet. Uebrigens, welche Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben mag, so mufs doch ein jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht dieselben Grundstoffe enthalten, so mufs das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilen sich die Erklärungen in zwei entgegengesetzte. 1) Einerseits läfst sich vermuthen, dafs der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein aus Wasserstoff und dem muthmafslichen Radikal des Stickstoffs, Nitricum, zusammengesetztes Metall sei, und dafs, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so dafs, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von

den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrichten Säure, besonders in ihren basischen Salzen. Ich habe schon bei der Salpetersäure dieser Berechnungen erwähnt. In diesem Falle wäre das Ammoniak aus 53,4 Th. Metall und 46,6 Th. Sauerstoff, und das Ammonium aus 32,56 Th. Wasserstoff und 67,44 Th. Nitricum zusammengesetzt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, dafs die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidende Beweise sind; und bisher ist es auf keine Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, dafs wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet; und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne eine solche Auflösung zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern verändert werden müssen, dafs bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und dafs der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac liefsen eine Quantität des Amalgams, das man erhält, wenn Kaliumamalgam Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammo-

niakgas mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10:4 verhielten. Dieses relative Verhältniſs dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumtheile Ammoniak 15 Volumtheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältniſs wie 10:5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volum Stickstoffgas und 4 Volum Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, daſs das Ammoniumamalgam Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des Ammoniums im Quecksilber so geringe wäre, daſs eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es im Sinne der ersten Vorstellungsart zu Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muſs. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden, mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muſs, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, was wohl jetzt für das Wahrscheinlichste angesehen werden kann, so kann 1) Kalium sich mit Stickstoff zu dem graphitähnlichen Körper verbinden; 2) ist die olivengrüne Masse wasserstoffgestickstofftes Stickstoff-Kalium; 3) bilden 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff das Ammoniak, und 4) kann sich 1 Theil Stickstoffgas mit 4 Theilen Wasserstoffgas verbinden und das Metall darstellen, womit das Quecksilber in dem Ammoniumamalgam verbunden ist.

Bei den ersten Reductionsversuchen mit den Alkalien erklärten Gay-Lussac und Thénard den Verlauf dabei auf die Weise, daſs das Alkali nicht reducirt, sondern daſs ein Antheil Wasser zersetzt würde, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweiche, während

dafs der Wasserstoff sich an dem negativen mit dem Alkali verbände und damit das Metall bilde. Sie überzeugten sich nicht eher von der wirklichen Desoxydation der Alkalien in diesem Falle, als bis sie ihre Superoxyde entdeckt hatten, deren Existenz nicht mit der eben angeführten Ansicht in Einklang gebracht werden konnte; aber nach dem, was ich anführte, ist es klar, dafs ihre Theorie der Metallisation von Kali und Natron die richtige für die Metallisation des Ammoniaks zu sein scheint, welches sich dabei mit $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff, als es zuvor enthält, verbindet, und in einen, mit metallischen Eigenschaften begabten Körper verwandelt wird.

Während die Radikale der anderen Alkalien auf Kosten des Wassers oxydirt werden und Wasserstoffgas entwickeln, so wird das Ammonium unter gleicher Gasentwickelung in Ammoniak verwandelt, aber das Wasserstoffgas rührt nun nicht vom Wasser, sondern vom Metalle her. Hier findet folglich, unter durchaus identischem äufseren Verhalten, dieselbe Verschiedenheit in dem inneren Verlaufe statt, welche wir bei dem Verhalten der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen, in Vergleich mit dem der Sauerstoffsäuren, gefunden haben.

Das Ammoniak giebt, wie die anderen Alkalien, eigene, vollkommen neutrale Salze mit den Säuren; ich kenne aber keines derselben, welches nicht Wasser enthielte, obgleich es gewifs basische Ammoniaksalze giebt, welche kein Wasser enthalten. In die Zusammensetzung aller neutralen Ammoniaksalze geht eine Portion Wasser ein, welches nicht ohne die Zersetzung des Salzes abgeschieden werden kann, und worin sich der Sauerstoff zu dem der Säure, wie in der wasserhaltigen Säure, oder wie in einer jeden Basis verhält, wodurch die Säure, neutralisirt wird. Die Menge des Wasserstoffs in diesem Wasser beträgt gerade so viel, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln, so dafs, wenn man ein neutrales Ammoniaksalz, mit einer Sauerstoffsäure, mit einem Haloïdsalz vergleicht, so wie wir es S. 712. mit dem schwefelsauren Kali gethan haben, wir finden, dafs z. B. im

schwefelsauren Ammoniak *) das Metall Ammonium mit demselben aus Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzten Salzbilder verbunden ist, womit das Kalium im schwefelsauren Kali vereinigt ist. Betrachten wir nun die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Ammoniak, so finden wir dieselben in solchen Verhältnissen vor sich gehend, daſs der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden, und daſs folglich ein solches Salz, so wie die mit einfachen Metallen, aus einem Salzbilder mit einem Metalle, nämlich mit dem zusammengesetzten Metalle Ammonium, besteht; z. B. ein Volum Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muſs. Daſs darin das Verhältniſs zwischen Ammoniak und dem Wasserstoffe der Säure von der Art ist, daſs daraus Ammonium entsteht, finden wir aus der Zusammensetzung der Gase; das Chlorwasserstoffgas enthält nämlich sein halbes Volum Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$ mal sein Volum Wasserstoffgas, d. h. 3 mal so viel als das saure Gas. Versuchen wir aber, Chlor mit Ammoniak zu verbinden, so vereinigen sie sich eben so wenig, wie Kali und Chlor, wenn nicht eine Zersetzung vorhergegangen ist. Wir haben zuvor gesehen, daſs Salmiak oder Chlorammonium gebildet und Stickgas entwickelt wird, indem nämlich ein Theil Ammoniak seinen Wasserstoff abgiebt, um mit einem anderen Theil Ammoniak in Ammonium zu verwandeln, wobei Stickstoff frei wird. Wir werden später sehen, daſs dasselbe vor sich geht, wenn man Schwefel mit Ammoniak erhitzt.

*) Für diejenigen, welche mit diesem Salze nicht völlig bekannt sind, muſs ich bemerken, daſs es 2 Proportionen Wasser enthält, von welchen die eine bei sehr gelinder Wärme ausgetrieben wird, und welche das Krystallwasser des Salzes ist; aber die andere Hälfte des Wassers kann nicht ohne die vollkommene Zerstörung des Salzes abgeschieden werden, und von diesem Antheile Wasser ist hier die Rede.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniums oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Gewinnung von Ammoniakgas bedienten, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor im Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor reducirt wird. Aber der Wasserstoff, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, ist genau hinreichend, um die ganze Menge von Calcium (das metallische Radikal der Kalkerde) zu reduciren, welche zur Sättigung derjenigen Menge von Chlor erforderlich ist, womit das Ammonium verbunden war. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniakgas, welches entweicht, und Wasser, welches in der Vorlage aufgefangen wird. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur und wird Alkali, aber nicht durch die Oxydation des Ganzen, wie es z. B. mit Kalium der Fall sein würde, sondern durch Verwandelung von $\frac{1}{4}$ seines Wasserstoffs zu Wasser, welcher sich von dem Ammoniak trennt.

Als Salzbasis hat das Ammoniak zwei verschiedene Verhältnisse: 1) in neutralen Sauerstoffsalzen bedarf es die Gegenwart einer Portion Wasser, dessen Wasserstoff gleich mit dem ist, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, gleichsam als wäre die Salzbasis darin eine Verbindung des Metalles Ammonium mit so viel Sauerstoff, als erforderlich ist, um $\frac{1}{4}$ ihres Wasserstoffs in Wasser zu verwandeln; in neutralen Haloïdsalzen hat es die genannte Menge Wasserstoff ohne Sauerstoff aufzunehmen. Wenn Ammoniak aus einem Haloïdsalze eine andere Salzbasis oxydirt ausfällt, so wird Wasser zersetzt, sowohl durch das Metall, welches vom Salzbilder geschieden und oxydirt wird, als auch durch das Ammoniak, welches sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammonium verbindet. Deshalb können auf diese Weise Oxyde von Metallen hervorgebracht werden, welche, wenn der Wasserstoff nicht gebunden wird, nicht das Wasser zu zersetzen vermögen. 2) In basische Salze

dagegen von beiden Arten geht es ohne allen Zusatz von Wasser oder Wasserstoff ein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wasserfreien Salze der meisten Basen in Ammoniakgas bringt, von welchen dasselbe dann in groſser Menge absorbirt wird. Ein groſser Theil Chlor-, Jod- und Cyan-Metalle besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade. Das Ammoniak verhält sich dabei, hinsichtlich der Multipeln der gewöhnlichen Sättigungscapacität der Säure oder des Salzbilders, nach welchen es sich mit den basischen Salzen verbindet, durchaus wie andere Salzbasen.

Schwefelammonium.

Wenn Ammoniakgas sich mit der Hälfte seines Volums Schwefelwasserstoffgas verbindet, so können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium läſst sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Chlorammonium mischt und destillirt. Nur muſs man darauf sehen, die Kalihepar nicht im Ueberschuſs zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Chlorammoniums und des Schwefelkaliums, verbindet sich ganz einfach das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums sind alle im Wasser und im Alkohol auflöslich. Man kann einige von ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Schwefel wird von Ammoniakgas nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Läſst man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil des Ammoniaks zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit

dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und Stickstoffgas wird entbunden *). Läſst man dann die Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage treten, so schieſsen darin groſse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Zuweilen bekommt man auch etwas wasserstoffgeschwefeltes Schwefelammonium als ein farbloses Sublimat. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch sie als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguins rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das im Maximum geschwefelte Ammonium, welches man erhält, wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine öläbnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich weil dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen geschwefelten Körpern. Es besteht aus 54,09 Th. Ammonium und 45,91 Th. Schwefel.

5. Baryum.

Um dieses zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man das Hydrat der

*) Durch die Hitze wird auch wohl ein Theil des Ammoniakgases in Wasserstoffgas und Stickstoffgas zerlegt.

Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muſs eine gröſsere Anzahl Scheiben und eine gröſsere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäſsen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber verflüchtigt sich und das Baryum bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil dann das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt dadurch geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Baryum mit dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Baryum ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure nieder, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählich mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es läſst sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein. Baryum hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich die Baryterde und das Baryumsuperoxyd.

a) Die Baryterde wurde im J. 1774 von Scheele entdeckt. Ihrer Schwere wegen wurde sie anfangs Schwererde genannt, erhielt aber nachher den gleichbedeutenden Namen Baryt oder Baryterde. Sie kommt in der Natur am häufigsten mit Schwefelsäure verbunden vor, in einer schweren, späthigen krystallisirten Steinart, welche man Schwerspath nennt; auſserdem findet sie sich zuweilen mit Kohlensäure verbunden, in dem sogenannten Witherit.

Aus dem schwefelsauren Baryt oder Schwerspathe zieht man die Baryterde gewöhnlich auf folgende Weise:

8 Theile feingeschlämmter Schwerspath und 1 Th. Kohle werden zum feinsten Pulver zerrieben, ganz genau mit einander gemengt und dann mit 2 Th. Harz oder Roggenmehl zusammengerieben. Das Gemenge wird dann in einem hessischen Tiegel ¾ Stunden lang im Windofen einer, dem Weifsglühen nahe kommenden Hitze ausgesetzt. Während dieses Glühens verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoffe der Schwefelsäure und der Baryterde zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und der Schwefel bleibt mit dem Baryum verbunden zurück. Das Harz oder Mehl wird deswegen zugesetzt, weil es durch die Hitze geschmolzen wird und mit der Kohle vollkommener in die Masse eindringt, dadurch wird aber bewirkt, dafs das an sich unschmelzbare Kohlenpulver und der Schwerspath in nähere Berührung kommen. Die erhaltene Masse wird mit 20 Th. kochendem Wasser vermischt und damit in einem wohl verschlossenen Gefäfse einige Stunden lang digerirt, wobei das Gemenge oft umgeschüttelt wird. Die Auflösung wird filtrirt und der Rückstand von neuem ausgelaugt, wenn man bemerkt, dafs er noch etwas Schwefelbaryum enthält. Die erhaltene Auflösung von Schwefelbaryum wird darauf mit einer Auflösung von reinem, von Kieselerde und Schwefelsäure freiem, kohlensauren Kali so lange vermischt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dabei verbindet sich das Kalium mit dem Schwefel, und das Baryum fällt mit dem Sauerstoff und der Kohlensäure des kohlensauren Kali's verbunden in Gestalt eines weifsen lockeren Pulvers nieder. Es sind dabei 2½ Th. kohlensaures Kali erforderlich, und man erhält etwas mehr als 5 Theile kohlensaure Baryterde, welche mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen und dann getrocknet wird. Um sie von dem noch anhängenden Schwefel völlig zu befreien, mufs man sie wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und, nach der Abrauchung, Glühung und Auflösung des Salzes, mittelst eines kohlensauren Alkali's daraus niederschlagen.

Man erhält die Baryterde auch, wenn man fein gepulverten Schwerspath eine Stunde lang mit doppelt so

viel kohlensaurem Kali schmelzt, oder mit einer Auflösung desselben lange kocht. Die Schwefelsäure des Schwerspaths verbindet sich dann mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali und die Kohlensäure mit der Baryterde; das erstere löst sich dann in kochendheiſsem Wasser auf und die kohlensaure Baryterde bleibt zurück. Auf diese Weise wird jedoch der Schwerspath unvollkommen zerlegt und die kohlensaure Baryterde von einer Menge noch unzerlegtem Schwerspathpulver verunreiniget. Sie muſs deshalb wiederum in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nachher mit kohlensaurem Kali gefällt werden.

Von der Kohlensäure kann die Baryterde auf folgende Weise befreit werden. 100 Theile schwach geglühte reine kohlensaure Baryterde werden auf das genaueste mit 6 bis 10 Th. fein gepulverter Holzkohle gemengt, dann mit etwas Tragantschleim zu einer steifen Masse, in Gestalt einer Kugel, gebildet, und in einen Tiegel eingelegt, in Kohlenpulver eingefüttert und mit einem kleineren Tiegel gut verdeckt. Der Tiegel wird hierauf $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang in der Esse der Hitze eines guten Blasebalges ausgesetzt. Hat man Gelegenheit, gute Steingutretorten zu erhalten, so legt man die Masse in eine solche Retorte und setzt sie in einem Windofen so lange dem Feuer aus, als noch Gas aus der Retorte entweicht. Während der erhöhten Temperatur wird die Kohlensäure von der zugesetzten Kohle zersetzt und zu Kohlenoxydgas reducirt, welches keine Verwandtschaft zur Baryterde hat und in Gasgestalt entweicht. Die Baryterde bleibt rein zurück, jedoch mit etwas Kohlenpulver und zuweilen noch mit ein wenig unzerlegter kohlensaurer Baryterde vermengt. In diesem Zustande wiegt sie nur 80 bis 85 Procent von dem Gewichte der dazu gebrauchten kohlensauren Baryterde.

Man kann auf diese Weise die ätzende Baryterde auch aus der natürlichen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit herstellen, doch wird dieser weit schwerer zerlegt, weil seine kleinsten Theilchen dichter zusammen-

gefügt sind, als in dem durch Fällung erhaltenen. — Auch kann man die kohlensaure Baryterde in Salpetersäure auflösen, und sodann das salpetersaure Salz im Silbertiegel, oder in einer Retorte von Steingut, oder am besten von ächtem Porzellan, streng erhitzen, bis die Säure zerlegt ist und kein Gas mehr entweicht, worauf dann die Baryterde rein und ätzend zurück bleibt.

Die auf eine oder die andere Weise bereitete Baryterde ist nun wasserfrei und schmilzt nicht anders, als in einem brennenden Strahle von Sauer- und Wasserstoffgas, oder im Brennpunkte des Brennspiegels. Die wasserfreie Erde hat eine graulichweiſse Farbe. Mit Wasser angefeuchtet erhitzt sie sich sehr stark und zerfällt nach einer Weile zu einem feinen weiſsen Pulver. Mit noch mehr Wasser erhärtet sie zu einer steinharten, krystallinischen Masse. Sie löst sich in vielem kochenden Wasser in einem, vor dem Zutritte der Luft gut verwahrten Gefäſse auf. Die Auflösung wird Barytwasser genannt. Wenn man die geklärte Auflösung in einer Retorte bis zu $\frac{2}{3}$ abdampft und abkühlen läſst, so schieſst die Baryterde in Krystallen an. Die rückständige Mutterlauge wird dann wieder bis auf $\frac{2}{3}$ abgedampft und dem Krystallisiren überlassen, welches am besten vor sich geht, wenn die Flüssigkeit stark abgekühlt wird; und dieſs wiederholt man, so lange noch Baryterde krystallisiren will. Die gebildeten Krystalle sind ein Hydrat der Baryterde, und mit so viel Krystallwasser verbunden, daſs sie mehr wie doppelt so viel als die wasserfreie Baryterde wiegen.

Das Hydrat besitzt einen scharfen, ätzenden, laugenartigen Geschmack und wirkt auf lebende Thiere wie Gift. Sein specifisches Gewicht ist $= 4{,}0$. In höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählich verfliegt und das Hydrat ohne Krystallwasser, in Gestalt eines Pulvers zurückläſst. Es verliert dabei die Hälfte seines Gewichts. Bei einer noch etwas höheren Temperatur, welche jedoch die Schmelzhitze des Silbers nicht zu erreichen braucht, schmilzt es für sich selbst und wird flüssig wie ein Oel. Beim Ausgieſsen gerinnt

es und nimmt ein krystallinisches Aussehen an, wodurch es dem geschmolzenen und gegossenen Kali nicht unähnlich wird. Es hat dabei das Wasser, wodurch es zum Hydrate wird, nicht verloren, weil dieses durch Feuer nicht ausgetrieben werden kann.

In der Luft zieht das Hydrat Kohlensäure an und zerfällt zu kohlensaurer Baryterde. Wenn Barytwasser mit der freien Luft in Berührung kommt, so überzieht es sich mit einer Rinde von kohlensaurer Baryterde, die am Ende zu Boden fällt, und so oft von einer neuen ersetzt wird, als noch etwas Baryterde in der Auflösung vorhanden ist. Läſst man das Barytwasser langsam gefrieren, so krystallisirt die Baryterde, und man kann auf diese Weise sehr groſse und regelmäſsige Krystalle erhalten. Das Baryterdehydrat wird auch im Alkohol aufgelöst; doch wird dazu 150 bis 200 mal so viel kochender Alkohol erfordert.

Die Baryterde ist merkwürdig wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Schwefelsäure, worin sie alle andere Salzbasen übertrifft. Ihre Verbindung mit dieser Säure ist im Wasser gänzlich unlöslich, daher die Baryterde bei chemischen Versuchen benutzt wird, die Anwesenheit und Menge der Schwefelsäure zu bestimmen. Selbst bei Analysen schwefelhaltiger Stoffe ist sie das sicherste Mittel, die Menge des Schwefels auszumitteln. Dieſs geschieht, indem man den Schwefel durch Salpeter oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, und diese sodann mit irgend einem Barytsalze niederschlägt.

Die Baryterde besteht aus 89,55 Th. Baryum und 10,45 T. Sauerstoff, und 100 T. Baryum nehmen 11,67 T. Sauerstoff auf. Das geschmolzene Hydrat enthält 89,47 T. Baryterde und 10,53 T. Wasser.

b) Das Superoxyd wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende wasserfreie Baryterde in einer Porzellanröhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die

Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muſs das Sauerstoffgas über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen. Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe. Zu Pulver gerieben und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten schneeweiſsen Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Durch seine Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure; das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergieſst man das Hydrat des Superoxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salpetersaurem Manganoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Baryumsuperoxyd glühen, ohne daſs es zersetzt wird; aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäſsen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser mit Sauerstoffentbindung zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Wasserstoffsuperoxyd eingieſst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben. Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden, sind von Thénard entdeckt, und er fand, daſs Baryum in jenem mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde, d. h. es besteht aus 81,08 Theilen Baryum und 18,92 Theilen Sauerstoff.

Schwefelbaryum.

Es kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a)* Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absorbirt werden. Die heiſse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines, erstes Schwefelbaryum; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b)* Man mischt Schwefel mit kaustischer Baryterde und erhitzt das Gemenge zum Glühen in einer Retorte, und *c)* man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Das so gewonnene Schwefelbaryum löst sich in kochendem Wasser auf und schieſst aus der gesättigten Auflösung in weiſsen Krystallen an. Diese sind das erste Schwefelbaryum. Sie enthalten aber Krystallwasser. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Baryums sind noch nicht untersucht worden. Kocht man das erste Schwefelbaryum mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Schwefelbaryum in Maximum, das mit dem 7ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Baryterdehydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschweflichtsaure Baryterde aufgelöst.

Schwefelsaure Baryterde mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *Phosphorus Bononiensis*, der, in einem hermetisch verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. S. 15.)

Phosphorbaryum.

Es wird erhalten, wenn kaustische wasserfreie Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor

phor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bildet sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbaryum, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbaryum, der Phosphor entweicht und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbaryum zersetzt sich in Wasser und bildet unterphosphorichtsaure Baryterde, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden Metalle ähnlich und wird auf dieselbe Art wie jenes dargestellt. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure unter. Strontium hat zwei bekannte Oxyde, die Erde und das Superoxyd.

a) Die Strontianerde hat ihren Namen von Strontion in England, wo sie zuerst in Verbindung mit Kohlensäure gefunden wurde, in einem Fossile, welches man Strontianit nannte, und lange mit der nativen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit verwechselte. Crawford und Cruikschank, besonders der letztere, ahneten erst im J. 1790, daſs der Strontianit eine eigene Erde enthalte, und Klaproth und Hope bewiesen dieſs drei Jahre später.

Die Strontianerde verhält sich zur Baryterde, wie das Natron zum Kali. Sie kommt in der Natur selten vor, und ist dann immer entweder mit Schwefelsäure oder mit Kohlensäure vereiniget.

Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise, wie die Baryterde, rein und ätzend. Die natürliche kohlensaure Strontianerde, oder der Strontianit, wird durch Brennen mit Kohlenpulver weit leichter zerlegt, als der Witherit. Die dadurch erhaltene ätzende, wasserfreie Strontianerde ist, wie die Baryterde, unschmelzbar. Mit Wasser befeuchtet, erhitzt sie sich und zerfällt zu einem weiſsen Pulver, welches, wenn es sogleich mit der richtigen Menge Wassers angerührt wird, zu einer krystallinischen Masse erhärtet. Diese ist das Hydrat der Erde, verbunden mit

Krystallwasser. Es ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallgestalt dargestellt werden, wenn man es mit 50 bis 100 Theilen Wasser kocht, noch kochendheiſs filtrirt, und in einem gut verschlossenen Glasgefäſse langsam erkalten läſst, worauf kleine nadelförmige Krystalle anschieſsen. Aus der rückständigen Auflösung können, durch Abdampfen im Destillationsgefäſs, noch mehr Krystalle gewonnen werden. Diese Krystalle enthalten das Hydrat der Strontianerde, mit Krystallwasser verbunden. Sie sind durchsichtig, und bilden, je nachdem die Auflösung verschieden gesättiget war, oder mehr und minder schnell abgekühlt wurde, entweder Nadeln, oder zusammengehäufte Tafeln. Sie enthalten bis 0,68 Krystallwasser, welches sie in der Luft verlieren, während die Erde kohlensauer wird und zerfällt.

Die Strontianerde ist leichter als die Baryterde, hat auch einen weniger scharfen kaustischen Geschmack als diese, aber einen stärkeren als die Kalkerde, und ist nicht giftig, wie die Baryterde. Bei $+15°$ erfordern 2 Theile krystallisirtes Strontianerdehydrat 104 Theile Wasser zu ihrer völligen Auflösung. Kochendes Wasser löst die Hälfte seines Gewichtes davon auf. Im Platintiegel erhitzt, verliert das Hydrat sein Krystallwasser, schmilzt aber nur erst bei sehr hoher Temperatur, wobei es jedoch sein Hydratwasser nicht verliert. Im Thontiegel schmilzt es mit der Masse des Tiegels zu einem grünlichen Glase zusammen. In der Löthrohrflamme ist die Strontianerde unschmelzbar, giebt aber ein so blendendes Licht von sich, daſs das Auge es kaum zu ertragen vermag.

Die Strontiansalze haben die Eigenschaft, die Flammen brennender Körper schön purpurroth zu färben, wenn man z. B. den Docht eines brennenden Lichts mit ein wenig Chlorstrontium bestreicht, oder Alkohol über Baumwolle verbrennen läſst, die mit diesem Salze bestreut ist. Man bedient sich dieser Erscheinung, um Strontianerde schnell von der Baryterde zu unterscheiden.

Die beste Art, diese Erden von einander zu trennen,

ist mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche die Salze der Baryterde fällt, aber mit der Strontianerde ein Salz bildet, welches bei einem geringen Ueberschuſs von Säure leicht auflöslich ist.

Die Strontianerde besteht aus 84,55 Th. Strontium und 15,45 Th. Sauerstoff; das Hydrat besteht aus 85,21 Th. Strontianerde und 14,79 Th. Wasser.

b) Das Superoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs vermischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Baryumsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne Verlust von etwas Sauerstoff. Das Strontium nimmt darin, nach Thénard, doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf.

Schwefelstrontium.

Es wird eben so erhalten wie das Schwefelbaryum. Das erste Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und in's Dunkele gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten läſst, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche das zweite Schwefelstrontium sind.

7. Calcium.

Es wird wie Baryum dargestellt, es ist silberweiſs und entzündet sich an der Luft leicht, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam flieſst nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde,

dafs die Masse fest wird. Das durch Destillation vom gröfseren Theile des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weifsen Kalkrinde überzogen. Das Calcium hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

a) Die Kalkerde; sie war schon im Alterthume bekannt und macht einen häufigen Bestandtheil der Masse unseres Erdkörpers aus. Sie kommt niemals rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren vor, z. B. mit Kohlensäure in der Kreide, dem Marmor, Kalkspath, Kalkstein, in den Schneckenschaalen; mit Schwefelsäure in den verschiedenen Arten des Gypses, mit Phosphorsäure in den thierischen Knochen, und mit Kieselsäure in vielen Mineralien.

Um die Kalkerde rein zu erhalten, braucht man blofs kohlensauren Kalk in einem Windofen zwischen Kohle zu brennen, wobei die Kohlensäure verfliegt und die Kalkerde rein und ätzend zurückbleibt. Zu chemischem Gebrauche wendet man dazu den weifsen Marmor an, der bei den Bildhauerarbeiten abfällt, oder auch Schnecken- und Austerschaalen, und im Nothfalle Bergkalk oder Kreide. Der Kalk von Schneckenschaalen ist bisweilen von Sckwefelcalcium verunreiniget, das vom Schwefel thierischer Stoffe herrührt.

In den Gewerben ist unter dem Namen ungelöschter Kalk eine Art ätzende Kalkerde bekannt, die man durch Brennen des gemeinen Uebergangs-Kalksteins in besonders dazu eingerichteten Oefen erhält; allein diese Kalkerde ist unrein, mehr oder weniger grau oder gelblich von Farbe, und enthält Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd.

Wenn Marmor, Kreide oder Schneckenschaalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich, von der Asche, die sich daran hängt und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde mufs man abschaben und jedes Stück entzweibrechen, weil es zuweilen der Fall ist, dafs inwendig noch ein unzersetzter

Kern von kohlensaurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgesondert werden muſs. Die gebrannte Kalkerde wird in wohl verschlossenen Gefäſsen, am besten in verkorkten Glasflaschen aufbewahrt. Wenn unreine Kalkarten bei zu hoher Temperatur gebrannt werden, so verbindet sich die Kalkerde genauer mit den fremdartigen Beimengungen, verliert an Aetzkraft und an Löslichkeit im Wasser, und wird todtgebrannt genannt.

Um der Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Auſsenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach gröſsere Hitze zur Austreibung der Kohlensäure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlensäure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Leitet man dagegen Wasserdämpfe über den Kalk, wenn das Brennen in der Retorte geschieht, so entwickelt sich die Kohlensäure weit schneller und der Kalk wird fast eben so bald durchgebrannt, als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht bloſs durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlensauren Gases, bewirkt. Die Ursache davon ist, daſs das kohlensaure Gas in einer anderen Gasart sich leichter verflüchtigt, als wenn es die Schicl . von reinem kohlensauren Gase füllen muſs, welches den Apparat anfüllt und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwickelung des übrigen entgegenwirkt. Dieses Verhältniſs ist ganz einerlei mit dem, wenn das Wasser in einer mit Wassergas gesättigten Luft nicht mehr verdunstet, dagegen aber sich desto schneller verflüchtiget, je öfter die Luft über der Oberfläche desselben wechselt. Ich muſs hierbei nochmals erinnern, daſs, obgleich alle andere Luftarten, mit Ausnahme derjenigen, welche entwickelt werden soll, ganz auf gleiche Weise, wie das Wassergas, wirken, verdient das letztere doch

den Vorzug, theils wegen seiner leichten Anwendung, theils weil es sich wieder verdichtet, ohne in dem Gas eine andere Beimengung zurück zu lassen, als die atmosphärische Luft, die im Wasser enthalten ist, wenn man dasselbe ungekocht in den Apparat bringt.

Will man zu chemischem Behuf eine Kalkerde haben, die ganz vollkommen frei von Kohlensäure ist, so löscht man sie mit ein wenig Wasser, und brennt sie von neuem sehr stark in einem bedeckten Platintiegel. Auf diese Weise erhält man sie ohne Schwierigkeit so ätzend, daſs sie sich in der Salpetersäure ohne das mindeste Brausen auflöst.

Die reine Kalkerde ist weiſs und fühlt sich in Stücken leicht an, wiewohl ihr specifisches Gewicht 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, fressenden Laugengeschmack, und, wenn sie mit Wasser übergossen wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Zum Wasser hat sie eine starke Verwandtschaft; wenn man gebrannten Kalk damit übergieſst, so erhitzt er sich, zischt, als ob man Wasser auf heiſsen Sand göſse, und zerfällt zu einem weiſsen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Man hat das Kalkhydrat gelöschten Kalk, zum Unterschiede von ungelöschtem, genannt, worunter man im gemeinen Leben ätzende und wasserfreie Kalkerde versteht. Uebergieſst man sie mit mehr Wasser, als zu ihrem Ablöschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse. — In der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmählich, während er Feuchtigkeit und Kohlensäure an sich zieht, mit welcher letztern er langsamer, als die Baryt- und Strontianerde gesättiget wird. Man nennt ihn dann zerfallenen Kalk. Der Unterschied zwischen dem gelöschten und zerfallenen Kalke liegt darin, daſs der erstere aus Kalkerdehydrat besteht, der letztere aber ein Gemenge aus Kalkerdehydrat und kohlensaurer Kalkerde ist, welches um so mehr von der letzteren enthält, je älter es ist.

Das Kalkerdehydrat wird ebenfalls, jedoch in weit geringerer Menge als die beiden vorhergehenden Erden, in Wasser aufgelöst. Ein Theil Kalkerde erfordert 450 bis 520 Theile Wasser zu seiner vollkommenen Auflösung. Der Unterschied zwischen seiner Auflöslichkeit im kalten und warmen Wasser ist nicht untersucht. Dalton hat aber gezeigt, daſs kaltes Wasser eine gröſsere Menge davon auflöse, als warmes. Nach seiner Angabe würden zur Auflösung eines Theils wasserfreier Kalkerde 1270 Th. kochendes Wasser und nur 778 Theile +15° warmes Wasser erforderlich sein; daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser, wenn man es aufkocht.

Eine Auflösung von Kalkerdehydrat in Wasser nennt man Kalkwasser. Es überzieht sich in der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, welches so lange fortgeht, bis die Kohlensäure der Luft den ganzen Kalkgehalt der Auflösung niedergeschlagen hat, ganz so wie beim Baryt- oder Strontianwasser. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein und läſst es dann langsam abkühlen, so schieſst die Kalkerde daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Gay-Lussac hat gefunden, daſs, wenn man Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, das Kalkerdehydrat in regelmäſsigen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Ob es Krystallwasser enthält, ist unbekannt.

Zur Kieselsäure hat die Kalkerde starke Verwandtschaft, und schlägt sie aus ihrer Auflösung in ätzendem Alkali nieder. Das Kalkhydrat verbindet sich sogar mit feinerem und gröberem Quarzsande, wenn die Erde ungelöscht damit vermengt und dann mit Wasser übergossen wird. Sie erhärtet dabei zu einer steinartigen Masse, die man Mörtel nennt — Das Kalkwasser löst verschiedene Metalloxyde auf, vornehmlich die von Blei und Quecksilber.

Die Kalkerde unterscheidet sich von den übrigen Erden charakteristisch dadurch, daſs sie mit der Chlorwasserstoffsäure ein sehr zerflieſsliches Salz (Chlorcalcium)

giebt, und daſs sie mit Schwefelsäure ein voluminöses, in Wasser schwerauflösliches Salz (Gips) hervorbringt.

Die Kalkerde wird im gemeinen Leben, in Fabriken und Künsten zu unzählig vielen Dingen angewandt. Am häufigsten benutzt man sie als Mörtel und zum Düngen der Aecker. Im letztern Falle wirkt sie jedoch nicht als Nahrungsstoff für die Gewächse, sondern nur dadurch, daſs sie die in der Erde enthaltenen organischen Ueberreste schneller zerlegt, und diese dadurch für den Vegetationsprozeſs tauglicher macht.

Sie besteht aus 71,91 Theilen metallischem Radikal und 28,09 Theilen Sauerstoff. In ihren Verwandtschaften steht sie meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber stets dem Ammoniak und der Talkerde vor.

Das Kalkerdehydrat besteht aus 75 Th. Erde und 25 Th. Wasser.

b) Das Superoxyd. Ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs, Kalkwasser in kleinen Portionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblicken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weiſsen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es gröſstentheils zersetzt. Nach Thénard ist das Calcium darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden.

Schwefelcalcium.

Dieses wird eben so gewonnen wie das Schwefelbaryum. Auf trockenem Wege erhält man nur das erste Schwefelcalcium. Es ist ein weiſser, in's Röthliche ziehender Körper, der im Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn

er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farblos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weiſsen Krystallen auf den Wänden des Gefäſses zurück. Das erste Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbaryum. Es wurde daher vormals Cantons Phosphor genannt.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese sind, nach Herschels Versuchen, das zweite Schwefelcalcium. Das Schwefelcalcium ist, nach Herschels Analyse, in diesen Krystallen mit 43,45 Procent Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff 3mal so viel beträgt, als erforderlich wäre, um mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen. Es erfordert 400 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei +16°, löst sich aber in weniger kochendheiſsem Wasser auf. Man erhält, nach Herschel, eine gröſsere Menge von Krystallen, wenn man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Ueberschuſs von Kalkerde und Schwefel erkalten läſst.

Wird kaustische Kalkerde, oder besser das erste Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis daſs das Calcium 5mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Es stellt dann das Schwefelcalcium im Maximum dar. Wenn man sich der kaustischen Kalkerde bedient, so enthält die Auflösung auſserdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschweflichtsaurer Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien, da sie wohlfeiler als die Pottaschenlauge ist.

Phosphorcalcium.

Wenn man auf Kalkerde, die man in einem langhalsigen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, Phosphor in kleinen Stücken wirft, so erhält man ein Gemenge von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocolade-

braun; man setzt einen Ueberschufs von Phosphor zu, welchen man bei einer gelinden Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. — Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit grofser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas. Man mufs es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und brennt. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, giebt es Phosphorwasserstoff in Maximum in grofser Menge und bietet die leichteste Methode dar, sich grofse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses wird durch die Einwirkung der Elektricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten; man mufs zu diesem Endzwecke ein Gemenge von einem Talksalze mit Talkerdehydrat bereiten, weil dieses mit dem Wasser, womit es angerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen Metalle von Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser unter und oxydirt sich auf Kosten desselben zu Talkerde. Diese Oxydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist; aber sie wird durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weifsen Pulver, und dieses ist Talkerde, welche das einzige Oxyd des Magnesiums ist, das wir kennen.

Es bleibt noch zu versuchen übrig, ob sich nicht die Talkerde, so wie auch die vorhergehenden alkalischen Erden, auf die Weise reduciren lassen, dafs man die wasserfreien Verbindungen dieser Metalle mit Chlor, Jod oder Fluor, mit einer richtigen Menge Kalium erhitzt, und dann das Haloïdsalz durch Schmelzung von dem reducirten Metalle trennt, welches dann nach dem Er-

kalten leicht herausgenommen und untersucht werden könnte.

Magnesium hat von verschiedenen Chemikern verschiedene Namen erhalten. Humphry Davy nennt es Magnium, um es nicht mit Manganesium zu verwechseln, welcher Name nach der französischen und englischen Nomenclatur dem Mangan *(Manganium)* gegeben wird. Einige deutsche Chemiker haben es sogar Talcium nennen wollen.

Die Talkerde. Im Anfange des letztverflossenen Jahrhunderts verkaufte man in Rom ein weifses Pulver, unter dem Namen *Magnesia alba*, das alle Krankheiten heilen sollte. Zehn Jahre nachher fand man, dafs sich dieses Pulver, welches man für Kalkerde hielt, aus dem englischen Salze ziehen lasse, und 1755 bewies Black, dafs es eine eigene Erdart sei. Sie wird bald Magnesia, bald Bittererde, bald Talkerde genannt; das letztere, weil sie einen Bestandtheil des Talkes ausmacht. Sie kommt weniger häufig, als die Kalkerde, aber doch in allen drei Naturreichen vor.

Man erhält sie aus der schwefelsauren Talkerde, die gewöhnlich englisches Salz genannt und aus einigen Quellen in England und Deutschland im Ueberflusse gewonnen wird. Man löst 1 Theil schwefelsaure Talkerde in 6 Theilen kochendem Wasser auf, und vermischt die filtrirte, noch heifse Auflösung mit einer ebenfalls kochendheifsen Auflösung von 1 Theil reinen, kieselfreien, kohlensauren Kali in 4 Theilen reinen Wassers. Dabei entsteht ein Niederschlag, welcher abgesondert, gewaschen und getrocknet wird. Er besteht aus kohlensaurer Talkerde, und in der Auflösung bleibt schwefelsaures Kali zurück. Die Fällung mufs bei Siedehitze geschehen, weil sonst die, für die Talkerde zu grofse Menge der Kohlensäure des Kali einen grofsen Theil davon aufgelöst hält. Der erhaltene Niederschlag wird bis zum Glühen erhitzt, wobei er seine Kohlensäure fahren läfst, und die Talkerde rein und ätzend zurück bleibt. Sie ist für sich gänzlich unschmelzbar, selbst im Brennpunkte des Brenn-

spiegels, und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Mit Wasser zu einer Kugel geformt und darauf hart und lange gebrannt, wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunklen gegen eine warme Eisenplatte streicht.

Die ätzende Talkerde erhitzt sich nicht mit dem Wasser, verbindet sich aber damit in fester Gestalt. Die Talkerde ist, wie die Kalkerde, im kalten Wasser leichter auflöslich, als in kochendem. Nach Fife werden 36000 Theile kochenden Wassers erfordert, um 1 Theil kaustische Talkerde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Theilen +15° warmen Wassers auflösen läſst. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,3. Ihre alkalische Reaction ist schwach, aber deutlich. Das Hydrat der Talkerde kommt in der Natur in weiſsen, glänzenden Schuppen krystallisirt vor; man hat es in Nordamerika bei Hoboken, und in Europa auf den Orkney-Inseln, und an beiden Stellen in Serpentin, gefunden. Es zieht keine Kohlensäure aus der Luft an. Dieses ist indeſs mit dem künstlichen Hydrate der Fall, weil es pulverförmig ist.

Mit Säuren bildet sie sehr bittere, widerlich schmekkende Salze, woher sie auch den Namen Bittererde erhalten hat. Von anderen Erden zeichnet sie sich hauptsächlich durch die Eigenschaft aus, daſs sie mit Schwefelsäure ein leichtlösliches, neutrales, bitteres Salz giebt, wogegen die andern alkalischen Erden schwerlösliche, und die eigentlichen Erden süſse oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure geben. Ein charakteristisches Kennzeichen für die Talkerde ist, daſs wenn man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt, eintrocknet und stark glüht, z. B. in der Löthrohrflamme, sie nach dem Erkalten rosenroth wird.

Die Talkerde wird nur in der Medicin benutzt. Sie besteht aus 61,29 Theilen metallischem Radikal und 38,71 Theilen Sauerstoff. Das Hydrat besteht aus 69,68 Theilen Talkerde und 30,32 Theilen Wasser. In den Graden ihrer Verwandtschaft wetteifert sie mit dem Ammoniak, welches bisweilen von ihr ausgetrieben wird, dagegen

aber umgekehrt auch die Talkerde zum Theil niederschlägt. Ammoniak und Talkerde bilden außerdem mit den meisten Säuren häufig Doppelsalze.

Schwefelmagnesium.

Es ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen des Schwefels mit kaustischer Magnesia bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kaustische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge vor sich. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbaryum, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Baryum sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt.

9. Aluminium.

Davy versuchte auf sehr verschiedenen Wegen, fast ohne Erfolg, dieses Metall in isolirter Gestalt zu erhalten; die Versuche waren aber hinreichend, um zu zeigen, daſs diese Erde wirklich reducirt werden kann. Er schmolz ein Gemenge von Thonerde mit Kali in einem Platintiegel, welcher während des Schmelzens mit dem positiven Pol der elektrischen Säule verbunden wurde, während ein dicker Platindrath vom negativen Pol in die geschmolzene Masse eingetaucht wurde. Es entstand sogleich ein Aufbrausen, und am Drathe schieden sich Metallflitter aus, welche sich entzündeten und brannten. Als der Drath aus der flieſsenden Masse herausgenommen und rein gemacht wurde, so fand man ihn mit einem metallisch glänzenden Ueberzuge bedeckt, welcher an der Luft weiſs wurde, und im Wasser sich ablöste und eine Auflösung von Thonerde in Kali bildete. Davy erhielt dasselbe Resultat, als ein Amalgam von 1 Th. Quecksilber mit

3 Th. Kalium unter Steinöl mit feuchtem Thonerdehydrat in Berührung gesetzt und das Amalgam mit dem negativen, die Erde aber mit dem positiven Pol der Säule verbunden wurde.

Als er Dämpfe von Kalium durch glühende Thonerde streichen liefs, erhielt er eine feste Masse, worin graue, metallische Flecken eingesprengt waren, welche nicht getrennt werden konnten, welche aber mit Wasser Wasserstoffgas entwickelten und sich in Thonerde verwandelten. Davy hielt sie für das metallische Radikal der Thonerde.

Später hat Faraday das Aluminium durch Kohle und Eisen reducirt, und hat dadurch eine Legirung von Aluminium mit Eisen hervorgebracht, deren beim Eisen erwähnt werden wird.

Da man vermuthen konnte, dafs sich die Thonerde auf dieselbe Weise wie die Kieselsäure reduciren liefse, dadurch nämlich, dafs man Fluoraluminiumkalium in der Glühhitze mit Kalium in einer Eisenröhre behandelte, so versuchte ich es, auf diese Art Aluminium zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Man erhält eine gemengte Masse, worin sich wohl Aluminium entdecken läfst, welche sich aber ganz und gar in Wasser mit Wasserstoffgas-Entwickelung auflöst. Wird diese Masse noch stärker erhitzt, so dafs das neugebildete Fluorkalium schmelzen würde, so giebt sie Kalium ab, und es bleibt unzersetztes Doppelsalz zurück. Es scheint also dabei das Aluminium, bei einer gewissen höheren Temperatur, das Kalium wieder auszutreiben, welches sich dann verflüchtigt.

Der Name dieses Metalles kommt von *Alumen*, welches der lateinische Name des Alauns ist, eines Doppelsalzes aus Thonerde und Kali mit Schwefelsäure, von welchem die Thonerde den Namen Alumina erhielt. Wir kennen nur ein einziges Oxyd von diesem Metall, nämlich die Erde.

Thonerde. Diese Erde ist einer der häufigsten Bestandtheile des Erdballes. Sie findet sich bisweilen krystallisirt und in freiem Zustande, und wird dann Corund

genannt, und bildet, wenn sie zugleich durchsichtig ist, die Edelsteine Rubin und Saphir. Sie kommt mit Kali und Kieselsäure in den gewöhnlichsten Gemengtheilen des Granits und Gneifses, dem Feldspath und dem Glimmer, so wie in einer sehr grofsen Anzahl anderer Mineralien vor. Sie hat ihren Namen vom Thon, einem allgemein bekannten, erdigen Minerale, welches aus kieselsaurer Thonerde, in mehreren verschiedenen Sättigungsgraden, besteht. Sie wurde auch Alaunerde genannt, weil sie ein Bestandtheil des im Handel vorkommenden Salzes Alaun ist.

Sie wird aus dem Alaun auf folgende Art erhalten: Gewöhnlicher Alaun wird in kochendem Wasser aufgelöst und einige Mal nacheinander umkrystallisirt, um ihn von einem geringen Gehalt an Eisenoxyd zu befreien, welches ihm hartnäckig anhängt. Eine Probe, dafs der Alaun eisenfrei sei, ist, dafs er sich klar und ohne Rückstand in einer Lauge von kaustischem Kali auflöst. Enthält er Eisenoxyd, so setzt sich dasselbe sogleich, oder nach einigen Stunden in gelben Flocken ab. Der gereinigte Alaun wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, und die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf etwas kohlensaures Kali im Ueberschufs zugesetzt wird, womit die Flüssigkeit gelinde digerirt wird, um ein basisches Salz von Thonerde und Schwefelsäure zu zersetzen, welches anfangs vom Alkali niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird auf Filtrirpapier genommen und wohl ausgewaschen, worauf er in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann, nachdem die Flüssigkeit, wenn sie nicht klar war, filtrirt worden ist, mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak ausgefällt wird. Der Grund dieses letzteren Verfahrens ist, dafs sich die Thonerde, wenn sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali gefällt wird, mit einem nicht unbedeutenden Antheile des Salzes verbindet, welches dann nicht mehr mit Wasser ausgezogen werden kann. Fällt man dagegen die Alaunauflösung sogleich mit Ammoniak, so ist der Niederschlag

ein basisches Salz, aus welchem das Ammoniak nicht alle Schwefelsäure auszuziehen vermag. Auch der Niederschlag aus der Chlorwasserstoffsäure ist ein basisches Salz, wenn nicht ein Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt wird. Der erhaltene Niederschlag ist sehr voluminös und erfordert ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen, um ihn von allen Antheilen der Flüssigkeit zu befreien, aus welcher er gefällt wurde; beim Trocknen schrumpft er bis zu wenigen Procenten vom Volum der feuchten Masse zusammen. Er ist nun das Hydrat der Thonerde, welches beim Glühen reine Thonerde liefert. 100 Th. Alaun geben nur $10\frac{2}{3}$ Th. Thonerde.

In Frankreich bereitet man eine Art von Alaun, der aus Schwefelsäure, Ammoniak und Thonerde besteht; dieses Salz braucht man blofs in einem Platintiegel so lange zu glühen, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, um reine Thonerde zu erhalten.

Die reine Thonerde ist weifs, in Pulvergestalt leicht und locker. Sie besitzt weder Gesckmack noch Geruch, hängt sich aber an die Zunge an, und wirkt etwas zusammenziehend auf dieselbe. In der Hitze, welche das, in die Flamme einer Weingeistlampe geblasene Sauerstoffgas giebt, schmilzt sie langsam zu einem klaren, farblosen Glase. In dem unreinen Zustande, worin sie in mehreren Thonarten vorkommt, giebt sie beim Anhauchen einen eigenthümlichen Geruch, den man Thongeruch nennt. Dieser gehört aber mehr porösen Mineralien an, als eigentlich thonerdehaltigen, so dafs er kein Merkmal eines Thonerdegehalts ist.

Ihr specifisches Gewicht ist $=2,0$. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich, ob sie gleich eine starke Verwandtschaft zu ihm hat, und selbst im getrockneten Zustande sehr viel Wasser enthält, welches sie erst durch Glühen verliert. Die geglühte wasserfreie Thonerde condensirt die Feuchtigkeit aus der Luft in weit höherem Grade, als andere Erden, so dafs sie bei feuchtem Wetter bis 15 Procent an Gewicht zunimmt. Auf dieser Eigenschaft der Thonerde, das Wasser leicht einzusaugen und lange an sich

sich zu behalten, beruht ihr wohlthätiger Einfluſs auf die Ackererde, welche dadurch der Trockenheit der Luft besser widersteht, und das zum Gedeihen der Gewächse erforderliche Wasser an sich hält.

Das Hydrat der Thonerde, so wie es durch die Fällung mit Ammoniak aus Chloraluminium erhalten wird, ist in feuchtem Zustande weiſs, wird aber beim Trocknen durchscheinend und dann bisweilen gelblich, welches indeſs von eingemengten organischen Materien herrührt, zu welchen die Erde groſse Verwandtschaft hat, und in diesem Falle schwärzt sich auch die Erde beim ersten Einwirken der Hitze, wenn sie geglüht wird. Diese Verwandtschaft des Thonerdehydrats ist so groſs, daſs wenn man sie mit Auflösungen von Pflanzenfarben digerirt, sie sich mit der Farbe verbindet und dieselbe ganz aus der Flüssigkeit fällt, wenn die Menge des Hydrats hinreichend war. Auf dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats beruht die Bereitung von Lackfarben, welche ich in der vegetabilischen Chemie erwähnen werde. Das Thonerdehydrat wird, besonders so lange es noch feucht ist, leicht von Säuren aufgelöst. Nach dem Trocknen geschieht dieſs etwas schwieriger. Das Hydrat der Thonerde kommt auch, als eine Seltenheit, im Mineralreiche vor. Es ist in Nordamerika gefunden worden, und bildet eine weiſse, halbdurchscheinende, nicht krystallisirte Materie, ähnlich erstarrten Tropfen. Man hat es in der Mineralogie Gibbsit genannt.

Nachdem der Wassergehalt aus der Thonerde durch Glühen ausgetrieben ist, löst sie sich sehr schwierig in Säuren auf. Verdünnte Säuren greifen sie nicht mehr an; aber durch lange Digestion, z. B. mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt ist, wird sie aufgelöst, in ersterem Falle zu einer gelblichen Flüssigkeit, Chloraluminium, und in letzterem zu einer festen, weiſsen Salzmasse, schwefelsaurer Thonerde, welche dann in Wasser aufgelöst werden kann. Die neutralen Auflösungen der Thonerde haben einen zusammen-

ziehenden, etwas süfslichen Geschmack. Mit Kohlensäure kann sich die Thonerde nicht verbinden.

Vom ätzenden Kali und Natron wird die Thonerde in Menge, und selbst auch von der Baryt- und Strontianerde, aufgelöst; vom ätzenden Ammoniak aber in sehr geringer Menge. Ueberhaupt hat dieselbe zu den Alkalien, den alkalischen Erden und zu einigen der stärkeren Metalloxyde eine so ausgezeichnete Verwandtschaft, dafs sie sich gegen dieselben wie eine Säure verhält.

Man bedient sich bei chemischen Analysen der ätzenden Kalilauge, um die Thonerde aufzulösen und von den Metalloxyden und anderen Erdarten abzuscheiden, welche damit verbunden sein können. Aus den Auflösungen in ätzenden Alkalien wird die Thonerde wieder durch Säuren und Ammoniaksalze gefällt, deren Säure das feuerfeste Alkali sättiget, während das Ammoniak ausgetrieben, und die Thonerde gefällt wird. Dabei mufs man jedoch beobachten, dafs man die Thonerde, nach ihrer Wiederauflösung in der zugesetzten Säure, wenn das Resultat gewogen werden soll, durch kohlensaures, nicht aber durch ätzendes Ammoniak niederschlagen mufs, weil sonst ein Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig Erde in der Auflösung zurückhält. Mit kohlensauren feuerfesten Alkalien geht sie eine im Wasser unlösliche Verbindung ein, die sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst und sich glühen läfst, ohne dafs sich die Thonerde näher mit dem reinen Alkali verbindet, und ohne dafs die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit Talkerde und Zinkoxyd giebt die Thonerde Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und sehr harte und zum Theil edle Steinarten bilden, welche man Spinell (*Rubis-Spinell*) und Gahnit nennt. In diesen Verbindungen spielt die Thonerde die Rolle einer Säure, und sie sind in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dafs die Thonerde 6mal den Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds enthält. Man nennt diese Art von Verbindungen Aluminate. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung von Thonerde mit Talkerde,

z. B. wenn sie zusammen aus einer Auflösnng gefällt werden, wird nur unvollkommen durch kaustisches Kali zerlegt, welches nur einen Theil der Thonerde daraus zu ziehen vermag. Enthält das Thonerdehydrat etwas Talkerde, so hat es, selbst wenn die Talkerde nur $\frac{1}{2}$ Procent beträgt, die Eigenschaft, sich mit Wasser zu erwärmen, wenn es nach dem Glühen damit befeuchtet wird, so dafs wenn man ein Glas oder einen Platintiegel in der Hand hält und die geglühte Erde mit Wasser befeuchtet, man fühlt, wie sich das Gefäfs erwärmt. Diese Erscheinung entsteht indessen durch keine chemische Verbindung, sondern scheint von der Erwärmung durch Befeuchtung herzurühren, welche Pouillet entdeckt hat (vergl. S. 420.), wiewohl dieses einer von den Fällen ist, in welchen die Erwärmung am stärksten ist. Wird die so geglühte Erde in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt zuletzt ein weifses Pulver unaufgelöst, welches am längsten der Säure widersteht. Dieses ist das Aluminat der Talkerde.

Zur Erkennung der Thonerde benutzt man drei ihrer Eigenschaften, nämlich 1) ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, 2) ihre Eigenschaft, mit Schwefelsäure und Kali, Alaun zu geben, welchen man krystallisiren läfst, und an seiner Krystallgestalt und seinem Geschmack erkennt, und 3) dafs sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und stark erhitzt, eine schöne blaue, ungeschmolzene Masse giebt. Diese Probe ist von allen die leichteste und sicherste.

Die Thonerde und ihre Salze werden sehr viel in der Färberei, wegen der zuvor erwähnten Eigenschaft dieser Erde, sich mit Farbestoffen zu verbinden, angewandt. Die Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure, machen die Hauptmasse von Porzellan, Fayance, Töpferwaare und Tiegel aus, mit einem Wort, von allen den technischen Gegenständen, wozu die Thonarten das Material abgeben.

Die Thonerde besteht aus 53,3 Th. Aluminium und 46,7 Th. Sauerstoff, und ihr Hydrat, sowohl der Gibbsit, als das künstliche, besteht aus 65,37 Th. Thonerde und

34,43 Th. Wasser, dessen Sauerstoff gleich mit dem der Thonerde ist. Im Mineralreiche kommen noch andere Hydrate vor, welche indeſs selten und auch weniger bestimmt gekannt sind, und in welchen die Erde 2 und 3mal den Sauerstoff des Wassers enthält. Letzteres ist der Fall bei einem sehr seltenen fossilen Hydrate, dem Diaspore. Die Thonerde ist von allen basischen Oxyden die an Sauerstoff reichste, ihre Affinitäten als Salzbasis sind daher schwächer, als viele der eigentlichen Metalloxyde, und sie hat gerade deshalb die Eigenschaft, welche wir eben kennen gelernt haben, nämlich sich zu Alkalien und alkalischen Erden, d. h. zu den stärkeren Salzbasen, in gewissen Fällen wie Säure, oder mit einem allgemeineren Ausdruck, wie ein elektronegatives Oxyd, verhalten zu können.

10. Beryllium. *(Glycium.)*

Dieses Metall konnte noch nicht in isolirtem Zustande erhalten werden. Davy hat damit ähnliche Versuche, wie mit der Thonerde, vorgenommen, ohne aber zu bestimmteren Resultaten gelangt zu sein. Mit Fluorberylliumkalium, welches mit Kalium erhitzt wird, erhält man dasselbe Resultat, wie mit dem Thonerdesalz. Stromeyer hat beim Zusammenschmelzen von Eisen mit Beryllerde und Kohlenpulver ein berylliumhaltiges Eisen erhalten, welches bei der Auflösung in Säuren etwas Beryllerde gab; die eigentlichen Charaktere vom reinen Beryllium sind also noch ganz unbekannt.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin in zwei Edelsteinen, dem Smaragd und Beryll, entdeckt, und ist seitdem noch in einigen wenigen anderen Steinarten aufgefunden worden. Man erhält sie am besten aus dem Beryll, von welchem sie auch ihren Namen erhalten hat. Dieses Fossil enthält $13\frac{2}{3}$ Procent Beryllerde, in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde. Der Beryll wird im Porphyrmörser ganz fein gepulvert und geschlämmt, nachher mit 3 Theilen kohlensaurem Kali im Platintiegel

zusammengeschmolzen. Die gebrannte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann vorsichtig bis zur trocknen Masse abgedunstet, nachher wieder in Wasser aufgelöst, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung, welche nun Chloraluminium und Chlorberyllium enthält, wird mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak macerirt, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde aber ungelöst zurückbleibt; hierzu ist jedoch eine sehr grofse Menge kohlensaures Ammoniak erforderlich. Die Auflösung wird dann abgeseiht und nachher das kohlensaure Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Dabei schlägt sich ein weifses Pulver nieder, welches kohlensaure Beryllerde ist. Durch Waschen, Trocknen und Glühen bekommt man die Erde rein und frei von Kohlensäure.

Die reine Beryllerde hat weder Geruch noch Geschmack. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich und giebt damit einen Teig, der zwar einigen Zusammenhang, aber keine Bildsamkeit besitzt. Sie ist unschmelzbar und erhärtet nicht, wie die Thonerde, im Feuer. Ihr specifisches Gewicht ist 2,967. Sie wird, wie die Thonerde, von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst. In kohlensauren Alkalien und vorzüglich im kohlensauren Ammoniak ist sie sehr leicht auflöslich. Die Beryllerde kann wegen ihrer Auflöslichkeit in kaustischem Kali mit der Thonerde sehr leicht verwechselt werden. Sie unterscheidet sich aber davon *a)* durch ihre Auflöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak, *b)* dadurch, dafs sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun giebt, und *c)* mit Kobaltsolution nicht blau wird. Auch bildet das aus einer heifsen Auflösung schuppig krystallisirende Fluorberylliumkalium ein Hauptmerkmal, wodurch sich die Beryllerde von den andern Erden bestimmt unterscheiden läfst. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, aber schwächer, als die der Talkerde. Sie giebt mit Säuren süfse, zusammen-

ziehende Salze, wovon sie auch in der französischen und englischen Nomenclatur den Namen **Glycin** oder Süfserde (vom griechischen Worte γλυκυς, süfs) erhalten hat. Da jedoch auch die Yttererde, und unter den Metallen das Blei und Cerium süfse Salze geben, so habe ich den in der deutschen Nomenclatur gewöhnlichen Namen Beryllerde vorgezogen.

Sie besteht aus 68,83 Theilen metallischem Radikal und 31,17 Theilen Sauerstoff.

Die Beryllerde hat auch ein Hydrat, welches man erhält, wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschufs gefällt wird. Es ist ein weifses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Die Verhältnisse seiner Zusammensetzung sind nicht untersucht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird.

11. Yttrium.

Von **Davy** angestellte Versuche, mit Dämpfen von Kalium glühende Yttererde zu reduciren, gaben einen eben so unbestimmten Ausschlag, als wie die mit den vorhergehenden Erden. Fluoryttriumkalium, mit Kalium erhitzt, scheint reducirt zu werden, indem ein schwarzer Körper zurückbleibt, wenn die Masse in Wasser geworfen wird, welcher aber bald wieder unter Wasserstoffgas-Entwickelung weifs wird, und von Cerium und Mangan herrührt, welche sich nur schwer vollkommen abscheiden lassen. Die Eigenschaften des Yttriums sind also noch völlig unbekannt, und wir kennen bis jetzt noch keine Art, dasselbe darzustellen.

Die **Yttererde** wurde im J. 1794 von **Gadolin** in einem Minerale von Ytterby in Roslagen entdeckt, welches man anfangs **Ytterit**, dann aber **Gadolinit** nannte. Sie wurde nachher von **Ekeberg** untersucht, der sie uns näher kennen lehrte und dieselbe auch, mit einem neuen Metalle verbunden, in einem Fossile auffand, welchem er den Namen **Yttrotantal** gab. Man

hat diese Erde auch in Orthit und Pyrorthit gefunden, und aufserdem bildet sie noch zwei sehr seltene Minerasien, nämlich Fluoryttrium und phosphorsaure Yttererde. Bis jetzt ist diese Erde nur auf der scandinavischen Halbinsel und auf der Insel Bornholm in der Ostsee gefunden worden.

Die Yttererde ist daher sehr selten. Man erhält sie aus dem Gadolinit, welcher aus Yttererde, Kieselsäure, Eisenoxydul und Ceroxydul besteht, auf folgende Weise: das Fossil wird gepulvert und in Königswasser aufgelöst, die erhaltene Auflösung von der Kieselsäure abgeseiht, mit Krystallen von schwefelsaurem Kali gemengt und damit 24 Stunden stehen gelassen. Man mufs dazu mehr schwefelsaures Kali nehmen, als das Liquidum auflösen kann, und am besten ist es, eine Rinde von Krystallen anzuwenden und diese so zu stellen, dafs ein Theil derselben über die Flüssigkeit hervorragt. In dem Maafse, wie die Flüssigkeit gesättiget wird, schlägt sich ein weifses oder zuweilen gelbliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ceroxydul ist. Dieses Salz ist im Wasser für sich auflöslich, in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali aber unauflöslich. Die Mischung wird hierauf filtrirt, und wenn man will, der Niederschlag mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser ausgewaschen, dann die filtrirte Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak neutralisirt, und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf dem Filtrum abgesondert und die klare Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak gefällt. Das Gefällte ist nunmehr Yttererde, mit etwas Manganoxydul verunreiniget. Um dieselbe von diesem Oxyde zu befreien, wird sie noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak, das in vielem Wasser aufgelöst ist, macerirt, filtrirt und die Auflösung durch Kochen vom Ammoniak befreit, wobei die Yttererde kohlensauer niederfällt. Ist die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks zu concentrirt, so tritt der Fall ein, dafs die Erde, ohne aufgelöst zu werden, sich mit einem

Theile kohlensauren Ammoniak zu einem weifsen körnigen Pulver verbindet. Von der Kohlensäure wird die Yttererde durch Glühen befreiet.

Die Yttererde ist im Wasser unauflöslich, geschmacklos, unschmelzbar und farblos, wenn sie vom Mangan frei ist. Es glückt jedoch selten, dieselbe ganz farblos zu erhalten, und es ist ungewifs, ob diefs von fremdartigen Unreinigkeiten herrührt, oder ob die wahre Farbe der Erde sich wirklich in das Gelbliche zieht. Hält sie einen geringen Antheil Schwefelsäure, so ist sie immer schneeweifs. Sie ist schwerer als Baryterde; ihr specifisches Gewicht beträgt 4,842. Sie ist in ätzenden Alkalien gänzlich unauflöslich, und unterscheidet sich dadurch von den beiden vorhergehenden Erden; von den kohlensauren Alkalien aber, und vorzüglich vom kohlensauren Ammoniak, wird sie aufgelöst, wiewohl in weit geringerer Menge als die Beryllerde. Von dieser letzteren unterscheidet sie sich hauptsächlich dadurch, dafs sie durch Cyaneisenkalium gefällt wird und im ätzenden Kali nicht auflöslich ist. Mit Säuren giebt sie süfse Salze, wovon manche in amethystfarbenen Krystallen anschiefsen. Die Yttererde unterscheidet sich von den andern Erden am leichtesten durch ihr schwefelsaures Salz, welches in kleinen amethystfarbenen Krystallen anschiefst; diese Krystalle fatesciren in der Wärme, und zeichnen sich durch die ausnehmend grofse Langsamkeit, womit sie sich in Wasser auflösen, aus. In ihren Verwandtschaften wird sie von den Alkalien und den alkalischen Erden übertroffen. Die Farbe ihrer Salze, so wie die Fällung durch Cyaneisenkalium — das einzige Beispiel unter den Erdarten — gab schon bei ihrer ersten Entdeckung Anlafs zu der Meinung, dafs sie metallischer Natur sei.

Sie besteht aus 80,1 Theilen metallischem Radikal und 19,9 Theilen Sauerstoff.

Die Yttererde hat auch ein Hydrat, welches durch Fällung von Chloryttrium mit Ammoniak im Ueberschufs erhalten wird (aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Yttererde werden nur basische Salze gefällt). Es ist ein

weifses, voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzungs-Proportionen noch nicht bestimmt sind. Nach dem Trocknen wird es milchweifs, undurchsichtig. Während des Trocknens zieht es leicht Kohlensäure an. Beim Glühen giebt es sein Wasser ab und wird dabei gewöhnlich schwach graugelb. Wird es braun, so enthielt es Manganoxyd. Man löst es dann in Salpetersäure auf, verdampft die Auflösung zur Trockne, und erhitzt das Salz auf einer Sandkapelle ungefähr bis zum Schmelzpunkt des Zinnes, wodurch der Mangangehalt durch Oxydation des Oxyduls auf Kosten der Salpetersäure zersetzt wird. Man löst dann das Salz in einer sehr geringen Menge Wasser auf, und filtrirt die fast syrupdicke, ungefärbte Auflösung durch Papier, worauf sie verdünnt und mit kaustischem Kali gefällt wird, wodurch ein fast völlig manganfreies Hydrat erhalten wird. Will man die Erde nicht als Hydrat haben, so wird sie mit Ammoniak ausgefällt und die zurückbleibende Salpetersäure durch Glühen ausgetrieben. — Die braune manganhaltige Masse, welche unaufgelöst bleibt, giebt eine braune Flüssigkeit, wenn man sie auszuwaschen versucht. Diese Flüssigkeit wird abgedampft und, zur Abscheidung des Manganoxyds, wieder auf die angeführte Art behandelt.

12. Zirconium.

Dieser brennbare Körper, welcher in dem Zustande, worin wir ihn kennen, hinsichtlich seiner äufseren Verhältnisse, sehr von den eigentlichen Metallen abweicht *), wird auf folgende Art erhalten: Fluorzirconkalium (flufs-

*) Wenn man nur die äufseren Charaktere des Zirconiums in Betracht zieht, so scheint es unter den Metalloiden, bei Bor und Kiesel, aufgestellt werden zu müssen. Da aber die Eigenschaften des Oxyds mit in Anschlag gebracht werden, und sich unter den Oxyden der Metalloide keines findet, welches Salzbasis ist, so habe ich es vorgezogen, das Zirconium hier her zu stellen, zumal da es wohl möglich ist, dafs die Radikale der eigentlichen Erden, hinsichtlich ihrer äufseren Eigenschaften, dem Zirconium gleichen.

saures Zirconerde-Kali) wird gepulvert und zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt, hierauf in einer Röhre von Eisen oder Glas mit geschmolzenem Kalium auf die Weise innig vermengt, dafs man Kalium und Salz schichtweise in die Röhre bringt, das Gemenge dann zum Schmelzen des Kaliums erwärmt und dann mit einem Stahldrathe mengt. Hierauf wird die Röhre über einer Spirituslampe oder zwischen Kohlen zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Kalium nimmt dabei die Stelle vom Zirconium ein, und die Masse besteht daher alsdann aus Fluorkalium, gemengt mit Zirconium. Nach dem Erkalten wird sie in Wasser geworfen, wobei eine geringe Gasentwickelung entsteht und sich ein schwarzes Pulver abscheidet, welches Zirconium ist und wohl ausgewaschen wird. Es gleicht in diesem Zustande vollkommen Kohlenpulver. Nach dem Trocknen erscheint es erdig, und nimmt durch Reiben mit einem harten Körper nicht den mindesten Glanz an. Es ist dagegen sehr entzündlich, verbrennt mit Lebhaftigkeit, fast mit Explosion, und zeigt dabei die paradoxe Eigenschaft, sowohl in Wasserstoffgas, als im luftleeren Raume, bei sehr gelinder Erwärmung theilweise zu Zirconerde zu verbrennen. Die Ursache hiervon ist, dafs dieses Zirconium innig mit Zirconerdehydrat gemengt ist, durch dessen Wasser es verbrennt, während die plötzliche Entwickelung des Wasserstoffgases dabei eine Art schwacher Explosion bewirkt. Dieses Hydrat entsteht aber dadurch, dafs ein Theil des angewandten Salzes nicht durch Kalium zersetzt wurde, und dafs das, bei Behandlung der Masse mit Wasser unter Wasserstoffgas-Entwickelung entstehende Kali daraus dann Zirconerdehydrat fällte. Um dieses Hydrat wegzuschaffen, thut man am besten, zum Auswaschen kein kochendes Wasser anzuwenden und das Zirconium, ohne vorhergegangene Trocknung, in concentrirte, mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnte, Chlorwasserstoffsäure zu legen, womit es 6—8 Stunden lang bei +40° digerirt wird. Die Säure löst allmählich das Hydrat auf und greift nur unbedeutend das Zirconium an, wiewohl sie immer eine geringe

Wasserstoffgas - Entwickelung verursacht. Nachdem das Zirconerdesalz abfiltrirt ist, wird das Zirconium zuerst mit einer Auflösung von Salmiak, und, wenn dieser alles Chlorzirconium weggenommen hat, mit Weingeist ausgewaschen. Wäscht man es mit Wasser aus, so fängt das Durchgehende an erst bräunlich und dann schwarz undurchsichtig zu werden, und es bleibt endlich nur noch so viel Zirconium auf dem Papiere zurück, daſs es davon gefärbt ist. Das Zirconium wird dabei nicht vom Wasser aufgelöst, sondern vertheilt sich nur darin, so daſs es mit durch das Papier geht. Es fällt dann nach und nach von selbst aus, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen läſst, zumal wenn man sie erwärmt; es geht aber eben so gut durch das Papier, wenn es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Setzt man zu der durchgelaufenen schwarzen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet sich das Zirconium sogleich aus.

Das mit Weingeist vom Salmiak befreite Zirconium stellt nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt, und sich durch starkes Aufdrücken zu glänzenden, graphitähnlichen Schuppen zusammendrücken läſst. Es besitzt in diesem Zustande nicht die Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, wenigstens keine Elektricität von geringer Intensität, wie die Contacts-Elektricität. In Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume geglüht, verändert es sich nicht und schmilzt nicht bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt. Wird Zirconium im luftleeren Raume geglüht und die Luft dann, nach der Abkühlung des Gefäſses, wieder hineingelassen, so erhitzt sich das Zirconium, und ist das Gefäſs weit, oder wird das Zirconium ausgeschüttet, so entzündet es sich und brennt. Ist dagegen das Gefäſs bloſs eine Röhre, und läſst man das Zirconium nach dem Einströmen der Luft erkalten, ehe man es herausnimmt, so entzündet es sich nicht beim Ausschütten. Dieses Phänomen scheint daher von derselben Art zu sein, als wenn Luft mit Kohle in Berührung gebracht wird, welche im luftleeren Raume geglüht wor-

den ist, das heifst, es scheint auf der Condensirung der Luft in dem porösen Körper zu beruhen.

In offener Luft entzündet sich das Zirconium noch weit unter der Glühhitze, und verbrennt ruhig und mit starker Lichtentwickelung zu schneeweifser Zirconerde. Das hydrathaltige Zirconium brennt in einem Augenblick ab und wird umhergeworfen. Mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, verbrennt aber ohne Knall. In geschmolzenem Salpeter und in geschmolzenem chlorsaurem Kali verbrennt es nicht unter anfangender Glühhitze. Mit kohlensaurem Kali gemengt und erhitzt, verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuer-Erscheinung. Auch mit schmelzendem Borax verbrennt es, aber nur auf Kosten seines Wassers. Dasselbe geschieht, wenn es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird.

Von concentrirter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und bei fortgesetztem Kochen nur höchst unbedeutend, unter Entwickelung einer geringen Menge Wasserstoffgas. Salpetersäure und Königswasser zeigen kein gröfseres Auflösungs-Vermögen als jene. Fluorwasserstoffsäure dagegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es mit besonders grofser Heftigkeit auf. Es wird nicht von den kaustischen Alkalien aufgelöst, wenn es mit ihrer Auflösung in Wasser digerirt oder gekocht wird.

Bis jetzt kennen wir nur ein einziges Oxyd vom Zirconium, nämlich:

Die Zirconerde. Diese Erde wurde 1789 von Klaproth entdeckt. Sie kommt in der Natur sehr sparsam und nur in sehr wenigen Verbindungen vor. Sie hat ihren Namen vom Minerale Zircon, welcher kieselsaure Zirconerde ist, und welcher, wenn er durchsichtig ist, zu den Edelsteinen gerechnet wird. Ist er aber dunkelroth gefärbt, so wird er Hyacinth genannt, weshalb auch

die Erde Hyacintherde genannt worden ist. Zircon findet sich ziemlich häufig in den Syenit-Gebirgen auf der südöstlichen Küste von Norwegen, und Hyacinthen kommen in vulcanischem Sand in Frankreich, auf Ceylon und an einigen anderen Stellen vor.

Die Zersetzung dieses Minerals ist schwieriger als die der meisten anderen, und es ist nothwendig erforderlich, dafs dasselbe mit Hydrat von Kali oder Natron geschmolzen werde, welche aber wieder die Tiegel angreifen, worin die Schmelzung geschieht. Man reibt den Zircon oder Hyacinth zu feinem Pulver und schlämmt dasselbe äufserst fein. Hierauf vermischt man das geschlämmte Pulver sehr genau mit 3mal so viel kohlensaurem Kali, und erhitzt es in einem Platintiegel zum gelinden Glühen; dann legt man mitten in die Masse nach einander, und so, dafs es nicht unmittelbar den Tiegel berührt, kleine Portionen von Natronhydrat, welches, wenn es schmilzt, von dem porösen Salze eingesogen wird, wodurch man das Spritzen vermeidet, welches sonst das Entweichen des Wassers aus dem schmelzenden Hydrate verursacht. Man bedeckt dann den Tiegel mit dem Dekkel und hält ihn $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Weifsglühen. Die geschmolzene Masse wird hierauf in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, filtrirt, fast zur Trockne, aber nicht völlig trocken, abgedampft, hierauf mit mehr Wasser verdünnt, von der nun unauflöslich gewordenen Kieselsäure abfiltrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher Zirconerdehydrat ist, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Hat man sich zur Bereitung der Zirconerde der Hyacinthe von Ceylon oder Expailly in Frankreich, welche man oft wohlfeil erhalten kann, bedient, und hat man vor dem Pulvern die Krystalle geglüht und nur diejenigen ausgewählt, welche ihre Farbe verloren haben, und klar, farblos und ohne Flecken geworden sind, so ist die daraus bereitete Zirconerde rein und frei von Eisenoxyd. Wendet man aber Zircone oder nicht ausgesuchte Hyacinthen an, so enthält sie viel Eisenoxyd, wovon sie be-

freit werden mufs. Diefs kann auf mehrfache Weise geschehen: 1) das Hydrat der Erde wird in Weinsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, wodurch nichts gefällt wird. Hierauf setzt man wasserstoffgeschwefeltes Schwefelammonium zu, welches das Eisenoxyd als Schwefeleisen ausfällt, das man in einer verkorkten Flasche und an einer warmen Stelle sich absetzen läfst. Die klar gewordene Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt, zur Trockne abgedampft, und die trockne Masse in einem offenen Tiegel so lange geglüht, bis sie weifs geworden ist. Sie ist nun eisenfreie Zirconerde. Es ist zu bemerken, dafs das Schwefeleisen nicht ausgewaschen werden darf, weil das Waschwasser leicht davon etwas aufnimmt.

2) Eine neutrale Auflösung von Zirconerde wird mit einer kochendheifs gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser vermischt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Kalisalz entzieht dem Zirconerdesalz einen Theil seiner Säure, wird saures schwefelsaures Kali, und es wird ein eisenfreies basisches Zirconerdesalz niedergeschlagen, welches mit Wasser wohl ausgewaschen und hierauf mit einer Auflösung von Kalioder Natronhydrat, zur Abscheidung aller Schwefelsäure, digerirt, dann wohl ausgewaschen und getrocknet wird. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Auflösung enthält noch etwas Zirconerde, welche mit Alkali ausgefällt und derselben Operation unterworfen werden kann.

3) Zirconerdehydrat wird noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure gekocht, welche das Eisenoxyd auflöst und die Zirconerde als oxalsaure unaufgelöst läfst. Sie kann ausgewaschen und geglüht oder mit kaustischem Alkali, zur Ausziehung der Oxalsäure, behandelt werden.

4) Chlorzirconium mit Ueberschufs an Chlorwasserstoffsäure wird zur Krystallisation abgedampft. Die Krystalle werden sorgfältig mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, welche das Eisen auszieht, aber nur unbedeutend vom Chlorzirconium auflöst, welches dann in Was-

ser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird. — Wenn die Erde eisenfrei ist, so darf sie nicht von Schwefelkalium oder Schwefelammonium geschwärzt werden.

Die reine geglühte Zirconerde stellt ein weifses Pulver dar, welches unschmelzbar ist, und in der Löthrohr-Flamme mit einem blendenden Glanze leuchtet. Sie ist so hart, dafs sie Glas ritzt. Ihr spec. Gewicht ist 4,3. Klaproth giebt an, dafs die Zirconerde in starker Hitze zusammensintere; ich habe diefs nicht so gefunden, und es kann diefs nur bei Gegenwart von fremden Einmengungen statt finden. Geglühte Zirconerde ist in Säuren unauflöslich, die concentrirte Schwefelsäure ausgenommen. Die beste Art, der geglühten Zirconerde ihre Auflöslichkeit wieder zu geben, ist, dafs man sie zu feinem Pulver reibt, hierauf mit Schwefelsäure übergiefst, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und sie dann so lange in einem Platintiegel digerirt, bis das Wasser verdampft ist, worauf der Ueberschufs von Säure bei einer, nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Es bleibt schwefelsaure Zirconerde zurück, welche in kaltem Wasser schwierig, in kochendem aber leicht auflöslich ist. Die Zirconerde besteht aus 73,686 Th. Zirconium und 26,314 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Zirconium sind darin mit 35,697 Th. Sauerstoff verbunden.

Das Hydrat der Zirconerde, welches aus den Auflösungen der Erde durch kaustisches Ammoniak gefällt wird, ist eine voluminöse, weifse, halb gelatinöse Materie, welche sich im feuchten Zustande sogleich in Säuren auflöst, welche aber, mit kochendem Wasser gewaschen oder getrocknet, nur sehr langsam, selbst von concentrirten Säuren, aufgelöst wird. Es schrumpft während des Trocknens sehr stark ein und wird durchscheinend, wenn es trocken wird. Wird es zum Glühen erhitzt, so entsteht eben beim anfangenden Rothglühen eine Feuererscheinung, gerade so, als wenn die Erde für einen Augenblick Feuer gefangen hätte und brenne. Man glaubte eine Zeit lang,

daſs diese Erscheinung gleichzeitig mit dem Entweichen des Wassers sei, aber dieses geschieht zuerst, und dann tritt erst die Feuererscheinung ein. Sie ist von gleicher Natur mit derjenigen, deren ich später beim Chromoxyd, Eisenoxyd, den antimonsauren Metallsalzen, der kieselsauren Yttererde, der Titansäure und Tantalsäure erwähnen werde, welche sich alle dadurch auszeichnen, daſs sie nachher mehr oder weniger vollkommen der Einwirkung der auf nassem Wege oder in aufgelöster Form angewandten Reagentien widerstehen. Auch die Zirconerde ist nach dieser Feuererscheinung in Säuren unauflöslich. Die nach dem Glühen des Hydrats zurückbleibende Erde bildet Klumpen, welche nicht vollkommen weiſs sind, und den Glanz und die Farbe von echten Perlen haben.

Das Hydrat der Zirconerde ist in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung geht schwierig und langsam vor sich. Die fixen kohlensauren Alkalien lösen das Hydrat nicht auf; fällt man aber ein Zirconerdesalz mit kohlensaurem Alkali, und setzt letzteres im Ueberschuſs zu, so wird die Zirconerde aufgelöst. Dieſs geschieht am besten so, daſs die Zirconerde-Auflösung in die Auflösung des kohlensauren Alkali's unter beständigem Umrühren eingetropft wird. Setzt man vom Zirconerdesalz mehr zu, als sich sogleich auflösen kann, so daſs sich ein Theil des Niederschlages sammeln kann, so wird dieser dann nur äuſserst langsam aufgelöst. Das mit Kohlensäure übersättigte Alkali (Bicarbonat) löst viel mehr Zirconerde auf, als bei seinem gewöhnlichen Sättigungsgrade mit Kohlensäure. Wenn diese Auflösung gesättigt ist, so trübt sie sich beim Kochen und die Zirconerde fällt in dem Grade nieder, als die Kohlensäure entweicht. Die in der Auflösung zurückbleibende Erde wird nicht mehr durch Kochen gefällt; sie kann aber durch Beimengung von Salmiak und nachheriges Kochen erhalten werden, weil das kohlensaure Ammoniak, welches dann das Auflösungsmittel wurde, verfliegt und die Erde zurückläſst. Die durch Kochen ausgefällte Erde ist Hydrat

drat und enthält keine Kohlensäure. Aus einer gesättigten Auflösung von kohlensaurer Zirconerde in kohlensaurem Ammoniak setzt sich die Erde beim Erhitzen in Form einer Gelatine ab, und wenn diese auch noch so lange mit einem Ammoniaksalz gekocht wird, so wird nichts davon aufgelöst, wie dieſs der Fall mit der Yttererde und Beryllerde ist, wenn sie auf gleiche Weise behandelt werden.

Die Zirconerde hat eine groſse Neigung, basische Salze zu geben, wovon mehrere in Wasser auflöslich sind. Ihre neutralen Salze schmecken rein zusammenziehend, ohne Einmengung von süſs. Die Zirconerde unterscheidet sich von den übrigen eigentlichen Erden am leichtesten durch ihre Eigenschaft, aus einer neutralen Auflösung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden.

Das Zirconerdehydrat besteht aus 87,11 Th. Zirconerde und 12,89 Th. Wasser, dessen Sauerstoff halb so viel wie der der Erde beträgt.

Schwefelzirconium.

Es wird erhalten, wenn Zirconium mit Schwefel in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raum erhitzt wird. Die Verbindung geht mit schwacher Feuererscheinung vor sich. Das Schwefelzirconium ist ein pulverförmiger Körper, von dunkel zimmtbrauner Farbe, welcher nicht die Elektricität leitet und unter dem Polirstahle weder Glanz noch Zusammenhang annimmt. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst. Königswasser greift es im Kochen langsam an. Fluorwasserstoffsäure löst es leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und wenn sie beide zusammengeschmolzen werden, erhält man Schwefelkalium und Zirconerde.

Kohlenstoffzirconium scheint zu entstehen, wenn man die Reduction des Zirconsalzes mit kohlehaltigem

Kali vornimmt. In diesem Falle riecht das Zirconium, bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, wie Gufseisen, wenn es mit derselben Säure behandelt wird. Beim Glühen giebt es eine graue Zirconerde, welche unverbrannte Kohle so innig umschliefst, dafs es schwer hält, die Erde weifs zu brennen.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

I n h a l t.

Ersten Bandes zweite Abtheilung.

Seite

B. Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

Metalle.

I. Abtheilung.
Metalle, deren Oxyde Alkalien und Erden bilden.

Verbesserungen.

Seite 21. Z. 11. statt Farben lies Funken.
— 21. Z. 28, 29. st. Oxydirte Salzsäure l. Aus dem Chlorwasser wird Sauerstoffgas entwickelt, und in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) gebildet.
— 33. Z. 1. u. 2. v. unten: st. auf der anderen Seite l. in entgegengesetzter Richtung.
— 36. Z. 31. st. Dadecaëder l. Dodecaëder.
— 73. Z. 6. st. fassen l. lassen.
— 80. Z. 2. st. entladene l. entladende.
— 211. Z. 19. st. schwefelsaures l. schweflichtsaures.
— 226. Z. 17. st. Metallcalcium l. Metall Calcium.
— 229. Z. 17. st. Houton-Labill l. Houtou-Labill.
— 507. Z. 8. v. u. st. Metallen l. Metalloxyden.
— 513. Z. 6. st. Säure l. Säule.
— 518. Z. 18. st. salpetrichter Säure l. salpetersaurem Silber.
— 564. Z. 8. st. Pflanzenleim l. Kleber.
— 589. Z. 5. st. mehreren l. mehr.
— 599. Z. 12. v. u. st. kohlensaures l. knallsaures.
— 616. Z. 2. v. u. st. Houton l. Houtou.
— 613. Z. 19. st. Clor l. Chlor.
— 682. Z. 15. st. dessen l. deren.
— 710. Z. 10. st. entgegen l. entzogen.
— 749. Z. 23. v. u. st. aufgelöste l. unaufgelöste.
— 833. Z. 1. st. in l. im.

